CHEM. LIBRARY APR 20 1922
CHEMICAL LIBRARY MAY 1 1922

1921/22. No. 9—12.

JOURNAL

für

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, TH. CURTIUS,
A. DARAPSKY, K. ELBS, O. FISCHER,
F. FOERSTER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER
Prof. Dr. B. RASSOW, LEIPZIG.

NEUE FOLGE, BAND 103.

NEUNTES BIS ZWÖLFTES HEFT.

LEIPZIG.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.
DÖRRIENSTRASSE 16.

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band für Belgien u. Frankreich Fr. 38.—; Dänemark Kr. 15.—; England £ -14-; Hol-

Inhalt.

Seite

Hans Th. Bucherer und Rudolf Wahl†: Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amino- und Hydroxylverbindungen. 9. Mitteilung: Über das Verhalten der 2,5,1-Aminonaphtolsulfonsäure (A-Säure) bei den Sulfitreaktionen 253

Hans Th. Bucherer und Walther Zimmermann: Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amino- und Hydroxylverbindungen. 10. Mitteilung: Über das Verhalten des Phenylhydrazinsulfitgemisches, insbesondere gegenüber Aminonaphtolsulfonsäuren und Azofarbstoffen 277

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

161. Ernst Mohr: Zwei spannungsfreie Cycloheptanmodelle . . . 316

K. Brand und H. Collischonn: Über Pyrogallol-dimethyläther-1,3. (1. Mitteilung) 329

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Karlsruhe.

Hartwig Franzen und Gustav Stäuble: Über Umsetzungsbeeinflussungen durch Substituenten. 7. Mitteilung: Über die bevorzugten Substitutionspunkte an den Naphtolen und am 1-Aminonaphtalin 353

Mitteilung aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest.

F. Mauthner: Die Synthese aromatischer Ketone mit Hilfe der gemischten zinkorganischen Verbindungen 391

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Dörrienstr. 16.

Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amino- und Hydroxylverbindungen.

9. Mitteilung:

Über das Verhalten der 2,5,1-Aminonaphtolsulfonsäure (A-Säure) bei den Sulfitreaktionen.

Von

Hans Th. Bucherer und **Rudolf Wahl** †.[1])

(Eingegangen am 31. August 1921.)

A. Theoretischer Teil.

Die Anwendung der Sulfitreaktionen[2]) auf die A-Säure und die 2,5,1,7-Aminonaphtoldisulfonsäure lieferte in mancher Hinsicht bemerkenswerte Resultate, während die 2,1,5-Naphtylamindisulfonsäure äußerst träge reagiert.

1. Einwirkung von Bisulfit auf die 2,1,5-Naphtylamindisulfonsäure.

a) Versuch einer Umkochung mittels Bisulfit.

Nach den Untersuchungen von Bucherer[3]) gelingt es, die 2,1-Naphtylaminsulfonsäure mit Hilfe der Bisulfitkochung in die 2,1-Naphtolsulfonsäure überzuführen. Hingegen hebt sich die 2,5-Naphtylaminsulfonsäure durch ihr eigentümliches Verhalten aus der Reihe ihrer Isomeren heraus. Sie reagiert auch mit großem Überschuß an Bisulfit nur sehr träge und zum Teil in Richtung der Dinaphtylaminkondensation.

---

[1]) Vgl. die Bemerkungen dies. Journ. [2] **103**, 129 (1921).

[2]) Vgl. dies. Journ. [2] **69**, 49—91; **70**, 345 ff. (1904); **71**, 433 ff. (1905); **75**, 249 ff. (1907); **77**, 403 ff. (1908); **79**, 369 ff. (1909); **81**, 1 ff. (1919); D.R.P. Nr. 121683, 122570, 125589; Zeitschr. f. Farbenchemie u. Textilchemie III, 57, 77.

[3]) Dies. Journ. **69**, 73 (1904).

Die 2,1,5-Naphtylamindisulfonsäure konnte auch durch 40-stündiges Kochen mit der zehnfachen Menge Bisulfit nicht in den entsprechenden Naphtolschwefligsäureester übergeführt werden. Der Einfluß der Sulfogruppe in 5 wird hier offenbar noch durch die o-ständige Sulfogruppe verstärkt, die auch einer Dinaphtylaminbildung hinderlich zu sein scheint.

b) Versuch einer Arylierung mit Anilin und Bisulfit.

Häufig erhält die Sulfitreaktion einen Geschwindigkeitszuwachs, wenn man von der einfachen Amidierung zur Alkylierung bzw. Arylierung übergeht. Die schweflige Säure scheint in Gegenwart von Aminen energischer einzugreifen, da das Veresterungsgleichgewicht durch die Überführung von Schwefligsäureestern in die entsprechenden substituierten Aminoderivate im Sinne der Alkylierung gestört wird.

Die 2,1,5-Naphtylamindisulfonsäure verhält sich auch hier fast indifferent. Nach 75-stündigem Kochen mit Anilin und Bisulfit war in einer gezogenen Probe im Tone der Kupplung mit p-Nitranilin auch nicht der geringste Unterschied gegenüber dem Farbstoff der Ausgangssäure zu bemerken. Erst beim näheren Prüfen von Krystallen, die sich nach wochenlangem Stehen aus der Mutterlauge ausgeschieden hatten, zeigte sich eine geringe Nuancenverschiebung des Farbstoffes nach Violett. Durch mehrfaches Umkrystallisieren gelang es, die vermutliche Phenylaminonaphtalindisulfonsäure so weit anzureichern, daß aus den Farbreaktionen unzweideutig ihre Anwesenheit hervorging. Zu isolieren war sie bei den geringen Mengen nicht.

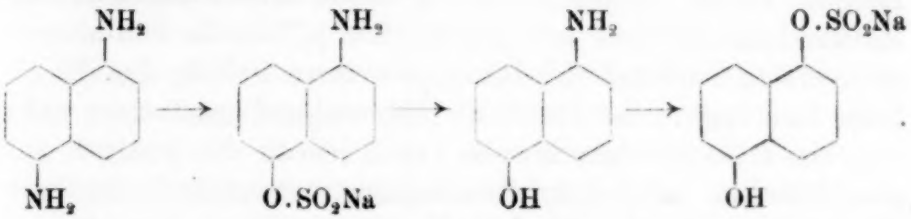
2. **Anwendung der Sulfitreaktionen auf die A-Säure.**

a) Umkochung der A-Säure mit Bisulfit.

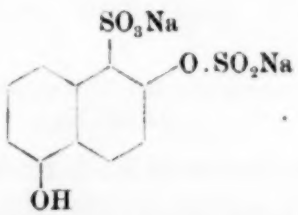
Es war nicht von vornherein vorauszusehen, ob die Umkochung der A-Säure zur Dioxynaphtalinsulfonsäure überhaupt stattfinden würde. An und für sich reagiert sowohl die 2,1-Naphtylaminsulfonsäure als auch die 1,5-Naphtolsulfonsäure unter Bildung der betreffenden Naphtolschwefligsäureester. Ließ sich nun in diesem Falle die 5-Hydroxylgruppe leichter verestern als die 2-Aminogruppe, so lag nach den Erfahrungen über die Umkochung von Verbindungen mit zwei Auxochromen

die Wahrscheinlichkeit nahe, daß eine Umkochung der Aminogruppe nicht oder doch nur äußerst langsam eintreten würde.

H. Bucherer[1]) fand nämlich, daß z. B. aus 1,5-Naphtylendiamin hauptsächlich der 1,5-Aminonaphtolschwefligsäureester entsteht; die Bildung des in geringer Menge auftretenden Dioxynaphtalinschwefligsäureesters erklärt sich durch die Annahme, daß infolge hydrolytischer Spaltung des ersten Esters freies Aminonaphtol geschaffen wird. Dieses unterliegt seinerseits dem Angriff des Bisulfits und liefert den Dioxynaphtalinmonoschwefligsäureester:



Trat hingegen bei der A-Säure die Aminogruppe zuerst in Reaktion, so wurde primär ein Ester folgender Konstitution gebildet:



Dieser müßte mit Alkali leicht die Dioxysulfonsäure liefern.

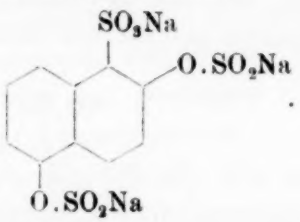
Die J-Säure läßt sich in diesem Falle nicht zum Vergleich heranziehen. Ihr Hydroxyl ist durch die m-ständige Sulfogruppe vor der Veresterung geschützt[2]), und die Umwandlung der Aminogruppe durch Bisulfit in die SO_2-Estergruppe ist daher durchaus normal.

Ein Versuch mit der A-Säure zeigte, daß Entamidierung eingetreten war. In einer alkalisch-sauer aufgearbeiteten Probe ließ sich Dioxysulfonsäure, aber auch Dioxynaphtalin nachweisen. Es ging daraus hervor, daß die 1-Sulfogruppe durch die Bisulfitumkochung, d. h. durch die Esterbildung, noch labiler geworden war als in der A-Säure. Das Sauerkochen mußte

[1]) Dies. Journ. [2] **69**, 57 (1904).
[2]) Dies. Journ. [2] **69**, 73 (1904).

also vermieden werden. Es wurde deshalb die Schweflige Säure mit $CaCl_2$ in der Hitze gefällt und das Reaktionsprodukt vom ausgeschiedenen $CaSO_3$ abgesaugt. Aus dem erkaltenden Filtrat schied sich ein gallertiger Körper aus, dessen Fällung durch geringen Sodazusatz und Aussalzen vervollständigt wurde. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus wenig heißem Wasser fiel er in blendend weißen, seidigen Nadeln aus. Die Mutterlauge zeigte zwar starke Kupplungsfähigkeit, der Körper selbst jedoch kuppelte erst nach längerem Stehen der sodaalkalischen Lösung. Da er, „alkalisch-sauer" gekocht, sowohl deutliche SO_2-Entwicklung als auch mit diazotiertem p-Toluidin den intensiv orangeroten Farbstoff der Dioxysulfonsäure lieferte, lag die übliche Deutung dieser Säure als Monoschwefligsäureester nahe.

Ganz überraschenderweise ergab jedoch die Analyse, und zwar Natrium- und Schwefelbestimmung, unzweideutig Resultate, die für folgende Konstitution stimmten:



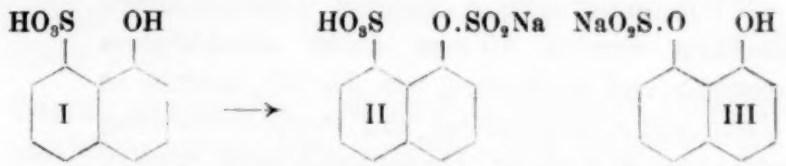
Es wäre dies der erste Fall, in dem ein Dischwefligsäureester eines Dioxynaphtalinabkömmlings gefunden worden ist. Nach den bisherigen Annahmen hätte eine Veresterung der zweiten Hydroxylgruppe in 5-Stellung nur nach vorheriger hydrolytischer Spaltung des erstgebildeten Esters eintreten können; Di-Ester der Naphtalinreihe[1]) waren bisher unbekannt.

Welches die Gründe für dieses abweichende Verhalten sind, oder ob dieser Fall das normale, die bisher zur Analyse gebrachten hingegen das infolge irgendwelcher Hinderungen schon abnorme Bild des Reaktionsganges darstellen, müßten weitergehende Versuche aufklären.

Es wären dazu die Ester derjenigen Dioxy- oder Aminooxynaphtaline zu untersuchen, die die Auxochrome nicht in der peri-, ortho- oder meta-Stellung zueinander enthalten, da mög-

[1]) Vgl. dagegen den Dischwefligsäureester des Resorcins, Z. f. angew. Chem. **17**, 1073 (1904) und neuerdings Walter Fuchs u. Benno Elsner, Ber. **53**, 886 (1920).

licherweise ein in diese Stellung eintretender Schwefligsäurerest einen ähnlichen, wenn nicht sogar stärker hemmenden Einfluß auf weitere Veresterung ausübt als die Sulfogruppe. Vermag doch die 1,8-Naphtolsulfonsäure (I) den Ester (II) zu bilden, während der isomere Schwefligsäureester des 1,8-Dioxynaphtalins (III) gegen weitere Einwirkung von Bisulfit unempfindlich ist.

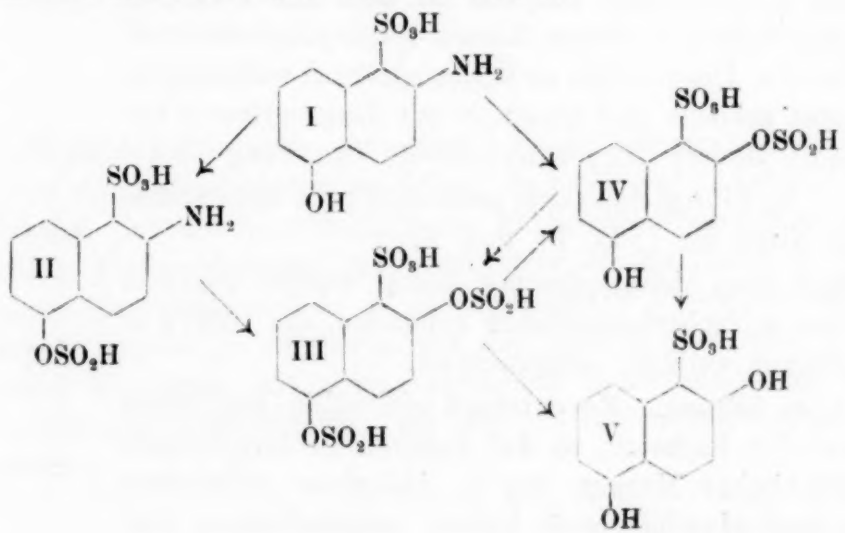


Durch die Bildung des Dischwefligsäureesters wurde nun eine neue Frage aufgeworfen: Erfolgt zuerst die Veresterung des Hydroxyls und dann die Umkochung der Aminogruppe, oder ist die Reihenfolge umgekehrt, oder findet schließlich ein gleichzeitiger Eingriff in beide Auxochrome statt? Mit anderen Worten: Ist

1. der Aminonaphtolsulfonsäuremonoschwefligsäureester (II) in einer unterbrochenen Umkochung festzustellen; oder findet sich

2. der Dioxynaphtalinsulfonsäuremonoschwefligsäureester (IV) in nennenswertem Betrage neben noch unveränderter A-Säure (I) und dem Di-Ester (III); oder läßt

3. die Anwesenheit der Körper I bis IV auf ein Nebeneinanderherlaufen beider Fälle schließen?



Die qualitative und quantitave Untersuchung dieser Verhältnisse liefert den Beweis, daß der Vorgang von I über II nach III verläuft, und daß die Körper IV oder gar V während der Umkochung nur durch Verseifung bzw. Hydrolyse von III entstehen.

Die Beweisführung war folgende:

a) Von einer nach 8 Stunden unterbrochenen Umkochung wurden 10 ccm durch allmählichen Säurezusatz und Aufkochen von der SO_2 befreit, in der Kälte mit Natriumacetat und wenig Sodalösung versetzt und mit $^1/_{10}$-n. Diazotoluollösung titriert. Es kuppeln I, IV und V. Verbrauch: 1,62 ccm

Darauf wurde der leicht lösliche Farbstoff ausgesalzen und abfiltriert, die Mutterlauge angesäuert und mit $^1/_{10}$-n. Nitrit titriert. Es reagiert II. Verbrauch: 4,24 „

Da die Verbindungen mit freien Hydroxylgruppen schon herausgeschafft waren, so kam die Entstehung einer Nitrosoverbindung nicht mehr in Betracht. Die Diazoniumverbindung wurde durch Kupplung mit α-Naphtylamin zu einem Azofarbstoff gebunden und alsdann die ganze Lösung behufs Verseifung des vorhandenen Esters alkalisch gekocht, wobei der vorher nicht aussalzbare Farbstoff ausfiel. Er stimmte nun in Löslichkeit und Ton mit dem zum Vergleich hergestellten A-Säure-diazo-α-Naphtylaminfarbstoff überein. Die von ihm abfiltrierte Lösung verbrauchte, sauer gekocht und alkalisch mit diazotiertem p-Toluidin titriert (III reagiert infolge Verseifung als V): 15,06 „

b) Eine gleich sauer gekochte Probe verbrauchte an Nitrit für I, II, IV und V: 5,84 „

Nach dem Abstumpfen mit Acetat wurden 24,3 ccm einer α-Naphtylaminlösung gebunden, die 1,287 g in 500 ccm enthielt, entsprechend: 4,37 „

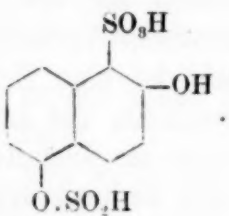
$^1/_{10}$-n. Lösung. Es entstand ein völlig und leicht löslicher Farbstoff, so daß dadurch die Anwesenheit erheblicher Mengen von I, das einen unlöslichen α-Naphtylaminfarbstoff liefert, ausgeschlossen war.

Demzufolge fallen auf die Nitrosoverbindungen von IV oder V: 1,47 ccm

Auch im Falle a) ist demnach der erste Kupplungswert 1,62 wohl fast ausschließlich auf Rechnung von IV und V zu setzen. Nach dem Alkalischkochen zur Spaltung der Ester fiel auf Ansäuern der schwerlösliche α-Naphtylaminfarbstoff aus; die Mutterlauge verbrauchte, alkalisch mit p-Toluidin gekuppelt, noch 15,10 „

Daraus ergibt sich, daß nach 8-stündigem Umkochen so gut wie keine unveränderte A-Säure mehr vorhanden ist; daß ferner $20^1/_2\,\%$ noch auf Stufe II stehen, während von den übrigen $79^1/_2\,\%$ Dioxynaphtalinsulfonsäurediester $7^1/_2\,\%$ hydrolytisch gespalten sind, und zwar vermutlich unmittelbar zur Dioxysulfonsäure, während der Monoester IV überhaupt nicht in nennenswertem Betrage in der Lösung vorhanden ist. Darauf deutet schon die leichte Kupplung und der orangerote Ton, sowie die leichte Aussalzbarkeit des p-Toluidinazofarbstoffes von a. Der Monoester IV würde wahrscheinlich träger kuppeln und einen gelberen und schwerer aussalzbaren Farbstoff liefern.

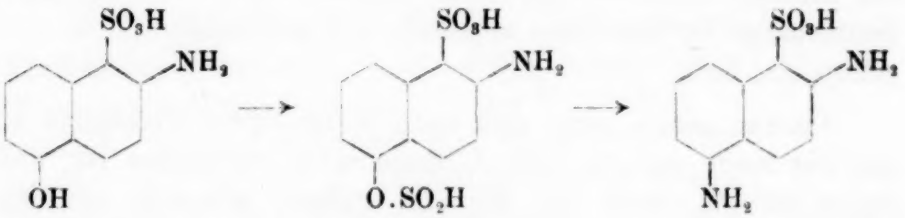
Es käme theoretisch noch ein weiterer Monoester in Betracht, der durch Hydrolyse des Diesters entstehen könnte:



Es wurde aber davon abgesehen, diesen Körper mit in den Kreis der Betrachtungen zu ziehen, da es einmal unwahrscheinlich ist, daß die in o-Stellung zur Sulfogruppe befindliche veresterte Hydroxylgruppe reaktionsfähiger ist als die in 5, und dieser Monoester würde ja doch gegenüber Diazoniumverbindungen gerade so reagieren wie der Diester, weil eine alkalische Kupplung mit einer schwachen Diazoverbindung, wie p-Toluoldiazoniumchlorid, an der 1-Sulfogruppe scheitern würde.

b) Amidierung der A-Säure.

Einen glatten Verlauf nahm die Amidierung mit Ammonsulfit und Ammoniak. Nach 8-stündigem Erhitzen mit etwas mehr als den molekularen Mengen auf 120° im Einschlußrohr fiel eine alkalische Kupplungsprobe negativ aus. Die Umsetzung



war quantitativ verlaufen; Naphtylendiamin hatte sich nicht gebildet, ein weiterer Beweis dafür, daß das Hydroxyl in 5-Stellung leicht verestert wird.

c) Arylierung der A-Säure.

Nach den Beobachtungen Bucherers[1]) werden α-Naphtole und -Naphtylamine durch Umkochen mit Bisulfit und einem primären aromatischen Amin nicht in die entsprechenden arylsubstituierten Naphtylaminderivate übergeführt. Dieser Vorgang beschränkt sich vielmehr auf die β-Derivate. Für den mehr oder weniger quantitativen Verlauf der Alkylierung und Arylierung mittels Bisulfit ist eine Eigenschaft des entstehenden Produktes von Wichtigkeit, die Löslichkeit. Schwer lösliche Körper scheiden, wenn sie ausfallen, aus dem Gleichgewicht aus und entziehen sich dadurch der rückläufigen Verwandlung, der Aminabspaltung. Man kommt im Falle der Leichtlöslichkeit der Reaktionsprodukte dem Ziele durch Erhöhung der Aminmenge und Steigerung der Temperatur oder durch Zugabe von NaCl und dergl. mitunter näher.

Bei der A-Säure führte auch der fünffache Überschuß an Anilin die Reaktion nicht zu Ende. Da sich aus der Flüssigkeit nichts ausschied, hatte sich offenbar ein Gleichgewicht zwischen den Schwefligsäureestern der 2,5,1-Dioxynaphtalinsulfonsäure und der phenylierten A-Säure eingestellt, an dem

[1]) Dies. Journ. [2] 71, 441 (1905).

auch längeres Kochen nichts änderte. Jedenfalls waren bei der Aufarbeitung alle vier Reaktionsprodukte zu finden, die die Überlegung verlangte:

2,5,1-Dioxynaphtalinsulfonsäure (wenig),

2,5,1-Phenylaminonaphtolsulfonsäure (ziemlich reichlich),

und die daraus, durch Abspaltung der Sulfogruppe in 1-Stellung, entstehenden Körper:

2,5(= 1,6)-Dioxynaphtalin (wenig),

2,5-Phenylaminonaphtol (in der Hauptsache).

Auffällig ist die weitgehende Bildung des letztgenannten Körpers. Ob dies der wesentlich längeren Dauer der Bisulfiteinwirkung oder einer besonders großen Lockerung der Sulfogruppe infolge der o-ständigen Anilinogruppe zuzuschreiben ist, läßt sich mit Sicherheit nicht entscheiden. Beim Versuch, die freie Phenylaminonaphtolsulfonsäure zu erhalten, traten immer wieder merkliche Mengen von ätherlöslichem Phenylaminonaphtol auf. Auch war sie von den Resten der Dioxysulfonsäure nicht zu trennen, deren Anwesenheit die Unmöglichkeit erklärt, eine auch nur einigermaßen farblose Lösung zu bekommen.

Das Phenylaminonaphtol wurde als Monobenzoylverbindung isoliert und zur Analyse gebracht.

d) Kondensation mit Phenylhydrazin und Bisulfit.

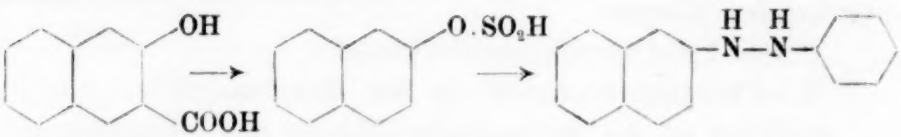
Die Kondensation von aromatischen Schwefligsäureestern mit Phenylhydrazin und Bisulfit, die zuerst von Bucherer und Seyde[1]) vorgenommen und in ihrem Reaktionsmechanismus studiert worden ist, verläuft in einer ganzen Anzahl von Fällen wesentlich verschieden von der mit Hydrazin selbst vorgenommenen Kondensation. Die letztere Reaktion soll, wie Franzen[2]) angibt, unter Vermittlung der Hydrazinsalze des Naphtolschwefligsäureesters ausschließlich zu Naphtylhydrazinen führen. Dies wäre ein der Amidierung mit Ammonsulfit ganz analoger Vorgang.

Bucherer und Seyde hingegen stießen bei ihren Untersuchungen gelegentlich der Anwendung von Phenylhydrazin

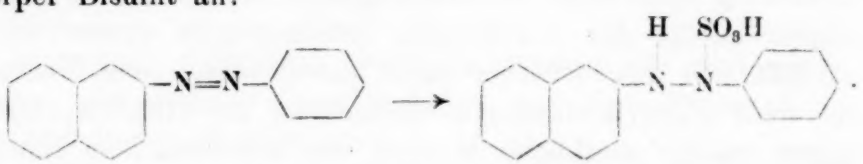
[1]) Dies. Journ. [2] **77**, 403 (1908).

[2]) Habil., Heidelberg 1904.

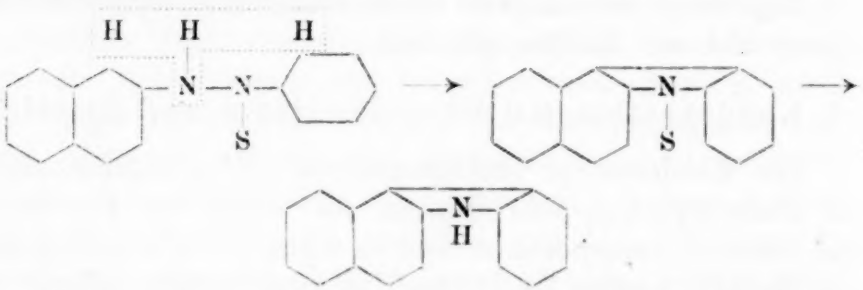
auf einen außerordentlich komplizierten Verlauf. Welche Fülle von Zwischenkörpern angenommen werden mußten, um die Reaktion schrittweise zu erklären, zeigt das Beispiel der β-Oxynaphtoësäure, die sich unter Abspaltung der Carboxylgruppe über den Schwefligsäureester mit Phenylhydrazin zum Phenylnaphtylhydrazin kondensiert.



Dieses lagert unter vorübergehender Oxydation zum Azokörper Bisulfit an:



Unter Ammoniakabspaltung geht diese Phenylnaphtylhydrazin-N-sulfonsäure endlich in eine Carbazol-N-sulfonsäure über, die unter der Einwirkung von Alkalien oder Säuren das freie Carbazol liefert:



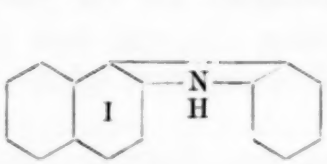
Während die Kondensation mit aromatischen primären Aminen bei α-Naphtolschwefligsäureestern versagt[1]), konnten Bucherer[2]) und Sonnenburg konstatieren, daß Phenylhydrazin auch in der α-Reihe leicht im Sinne der Erklärung von Bucherer und Seyde reagiert. Allerdings bleibt häufig — wie es den Anschein hat, besonders infolge einer Hinderung durch para- und periständige Sulfogruppen — die Reaktion in der Phase der hypothetischen Hydrazo-N-sulfonsäure stehen.

[1]) Bucherer, dies. Journ. [2] **71**, 433 (1905).
[2]) Dies. Journ. [2] **81**, 3 ff. (1910).

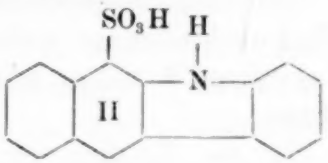
In der β-Reihe sind die Zwischenprodukte schwerer zu erhalten gewesen, doch weist das Auffinden verschiedener Amino- bzw. Diaminokörper auf Hydrazoverbindungen hin, die unter dem Einfluß von Bisulfit eine Benzidin- oder Semidinumlagerung erlitten haben.[1])

Die Carbazolbildung erfolgt, wenn die 1-Stellung frei ist, stets nach dieser Richtung. Ist sie z. B. durch eine Sulfogruppe besetzt, so sind zwei Fälle möglich. Es wird entweder die durch das o-ständige Auxochrom von vornherein bedeutend gelockerte 1-Sulfogruppe bei der Bildung eines der zum Carbazol führenden Zwischenprodukte bzw. beim Ringschluß selbst, verdrängt, so daß ein 2,1-Phenonaphtocarbazolderivat entsteht, oder die Sulfogruppe behauptet ihren Platz und veranlaßt dadurch die Bildung eines 2,3-Phenonaphtocarbazolderivats.

Daß beide Reaktionen, die erste allerdings in geringem Maße, eintreten, haben Bucherer und Sonnenburg bei der Einwirkung von Phenylhydrazin und Bisulfit auf die 2,1-Naphtylaminsulfonsäure gezeigt. Es gelang ihnen, das 2,1-Phenonaphtocarbazol (I) zu isolieren. In der Hauptsache war 2,3-Phenonaphtocarbazol-1-sulfonsäure (II) entstanden, die übrigens eine merkliche Haftfestigkeit der Sulfogruppe erkennen ließ.



I



II

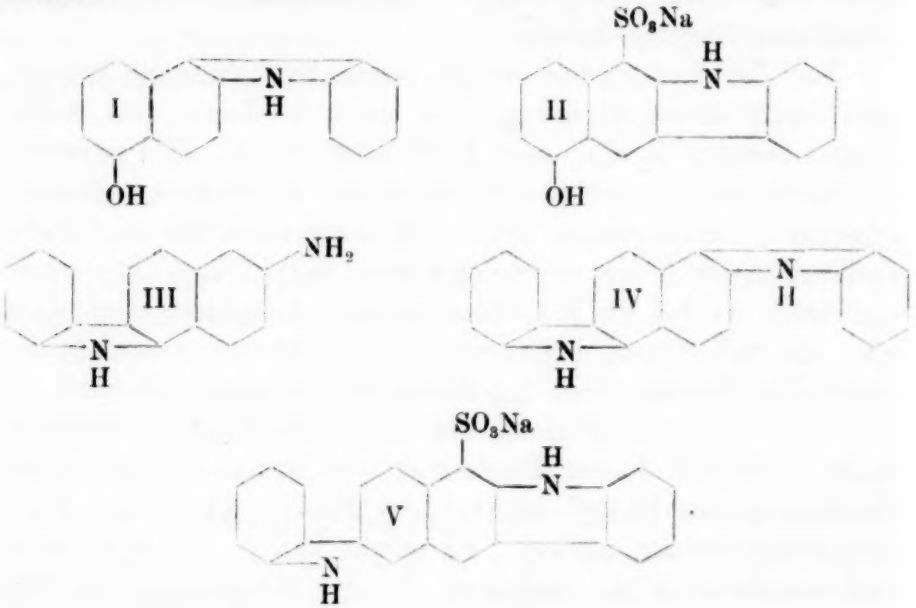
α) Carbazolbildung aus der A-Säure.

Entsprechend den von Bucherer[2]) und Sonnenburg gemachten Beobachtungen konnte man erwarten, daß bei der Einwirkung von Phenylhydrazin und Bisulfit auf die A-Säure sowohl ein 5-Oxy-2,1-Phenonaphtocarbazol (I) als auch die 5-Oxy-2,3-Phenonaphtocarbazol-1-sulfonsäure (II) entstehen würde. Doch mußte man infolge der Anwesenheit der reaktionsfähigen α-Hydroxylgruppe in 5-Stellung eine weitere Komplikation des Verlaufs gewärtigen, die sich in der Bildung eines

[1]) Vgl. H. Bucherer u. M. Schmidt, dies. Journ. [2] 79, 386 u. 412 (1909).

[2]) A. a. O.

2-Amino-5,6-Phenonaphtocarbazols (III) bzw. seiner 1-Sulfonsäure, ferner eines 2,1—5,6-Diphenonaphtodicarbazols (IV) und der 2,3—5,6-Diphenonaphtodicarbazol-1-sulfonsäure (V) äußern konnte.



Außerdem hatte man noch damit zu rechnen, daß die an der 5-Stellung eingreifende Kondensation auf der Stufe der Hydrazoverbindungen stehen geblieben sein, und diese Körper die erwähnte Semidin- oder Benzidinumlagerung erlitten haben konnten.

Da der Versuch nur in kleinerem Maßstab ausgeführt worden war, mußten sich die Untersuchungen auf die qualitative Feststellung des Reaktionsverlaufs beschränken. —

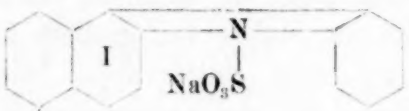
Es ließen sich nun aus der bis zur beginnenden SO_2-Entwicklung angesäuerten Reaktionsflüssigkeit sowohl direkt, als auch nach dem „Alkalisch-sauerkochen“ drei ätherlösliche Körper isolieren.

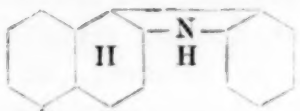
1. Ein Oxyphenonaphtocarbazol (I) vom Schmp. 215°; es ist in NaOH mit grüner Fluorescenz löslich, fällt auf Säurezusatz aus und kuppelt alkalisch mit p-Toluidin zu einem blaustichig braunroten, schwer löslichen Farbstoff; Nitrit liefert eine Nitrosoverbindung. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit schwach gelber Farbe, die auf Zusatz eines Tropfens verdünnter HNO_3 in Braun umschlägt.

2. Ein basischer, hydroxylfreier Körper, der ein schwer lösliches Sulfat bildet, alkalisch nicht kuppelt, jedoch diazotierbar ist. Da ihn Kochen mit Alkalien nicht verändert, scheidet die Auffassung als Aminonaphtylphenylhydrazin aus. Vermutlicherweise liegt Körper III vor.

3. Geringe Mengen einer ätherlöslichen, alkali- und säureunlöslichen Substanz vom Schmp. 209°, die die Carbazolreaktion — vorübergehende Grünfärbung einer Lösung in konzentrierter Schwefelsäure durch Zusatz von wenig verdünnter Salpetersäure — liefert. Es erscheint daher die Auffassung dieser Verbindung als 2,1—5,6-Diphenonaphtodicarbazol berechtigt.

Außer in freiem Zustand liegen die erwähnten drei Körper, wie aus ihrem erneuten Auftreten nach dem „Alkalisch-sauerkochen" hervorgeht, vor dieser Operation auch in einer Form vor, die einen durch Alkalien leicht abspaltbaren Säurerest enthält. Dieser Bedingung entsprechen sowohl die N-Sulfonsäuren, z. B. I, als auch die Naphtolschwefligsäureester, z. B. II.

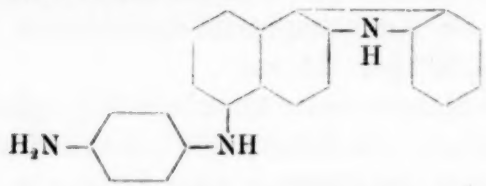




In der wäßrigen Mutterlauge, die nach dem Alkalischkochen keine Farbenveränderung bemerken ließ, also frei war von Benzolazonaphtalinderivaten, die bei dieser Operation aus Phenylnaphtylhydrazin-N-sulfonsäuren gebildet werden, befanden sich neben Dioxynaphtalinsulfonsäure spärliche Mengen eines Körpers, der mit p-Toluidin einen etwas schwerer löslichen Farbstoff lieferte als jene Dioxysäure. Da seine Ausfärbung auf Baumwolle, im Gegensatz zu den gelbroten Dioxysäurefarbstoffen, einen blauroten Ton zeigte, auch seine große Affinität zur Faser deutlich hervortrat, so dürfte man berechtigt sein, daraus auf das Vorliegen der 5-Oxy-2,3-phenonaphtocarbazol-1-sulfonsäure (II von S. 264) zu schließen.

Wenn man aus den genannten Reaktionsprodukten Schlüsse auf den Verlauf der Carbazolierung zieht, so fällt vor allem bei einem Vergleich mit der Umkochung der A-Säure durch Sulfit die überwiegende Reaktionsfähigkeit der Aminogruppe auf. Sieht man von der noch sehr hypothetischen Deutung

des diazotierbaren Körpers als (III) ab, dessen Eigenschaften übrigens auch durch das Formelbild eines 5-p-Aminophenylamino-2,1-naphtophenocarbazols



zu erklären wären, so spricht alles dafür, daß eine Kondensation mit der 5-Hydroxylgruppe erst nach der Carbazolbildung in 2 eintritt.

β) **Carbazolbildung aus der 2,5,1,7-Aminonaphtoldisulfonsäure.**

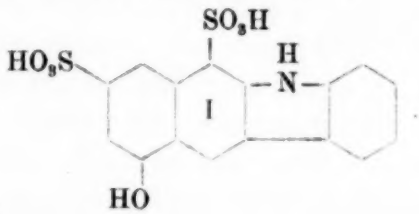
Der Zersplitterung der Reaktion, die die Carbazolierung der eigenartig konstituierten A-Säure erkennen ließ, steht bei der Behandlung der 2,5,7-Aminonaphtolsulfonsäure J mit Phenylhydrazin und Bisulfit infolge der zur Hydroxylgruppe m-ständigen schützenden SO_3H-Gruppe ein ziemlich einheitliches Resultat gegenüber. Es war daher von großem Interesse, zu erfahren, ob die um eine Sulfogruppe reichere 2,5,1,7-Aminonaphtoldisulfonsäure, die gleichzeitig ein Derivat der A- und der J-Säure ist, bei der Carbazolierung in die 5-Oxy-2,3-phenonaphtocarbazol-1,7-disulfonsäure übergehen, oder ob, unter Abspaltung der 1-Sulfogruppe, die „Carbazol-J-säure“ gebildet werden würde.

Der analytische Befund ließ nun erkennen, daß im Reaktionsgemisch Carbazolsäuren mit einem und mit 2 Atomen Schwefel vorhanden waren.

Ein gelber krystallinischer Niederschlag, der sich aus dem Reaktionsgemisch ausschied, zeigte folgende, für die Aufklärung seiner Konstitution wichtige Eigenschaften: Alkalischkochen veränderte sein Aussehen nicht, darauffolgendes Ansäuern war nur von verschwindender SO_2-Entwicklung begleitet, die von Verunreinigungen durch Natriumsulfit oder Phenylhydrazin-N-Sulfonsäure herrühren konnte. Dagegen war der Ton der Ausfärbung des Toluidinazofarbstoffes auf Baumwolle nach dem Alkalischkochen der Abscheidung etwas klarer als der des aus dem Rohprodukt gewonnenen Farbstoffs. Der Farbstoff selbst besaß in beiden Fällen große Löslichkeit neben einer leichten

Fällbarkeit durch Salze und zog gut auf ungebeizte Baumwolle. Im Einklang mit der Löslichkeit steht das Analysenergebnis, das die Anwesenheit von zwei Sulfogruppen in der isolierten Carbazolsäure anzeigte. Auch hier scheint die Carbazolbildung eine Festigung der 1-Sulfogruppe herbeizuführen; wenigstens unterschied sich der Farbstoff aus einer mit starker Salzsäure gekochten Probe des gelben Körpers in seiner Löslichkeit nicht von dem ursprünglich erhaltenen.

Vielleicht läßt sich neben den angeführten Eigenschaften auch noch die gelbe Färbung des Körpers zu seiner Deutung als 2,3-Carbazolderivat (I) heranziehen.[1])



Nach dem Gesagten steht somit für den fraglichen Körper die Konstitution einer 5-Oxy-2,3-Phenonaphtocarbazol-1,7-Disulfonsäure I wohl außer Zweifel.

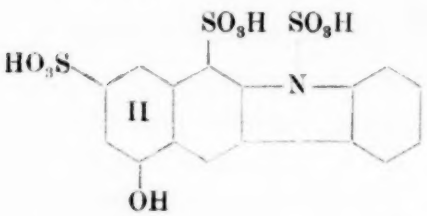
Aus der Reaktionsflüssigkeit ließ sich durch Ansäuern bis zur Bläuung von Kongopapier ein Niederschlag erhalten, der sich zu einem in Natronlauge leicht löslichen Harz zusammenballte. Dieses wurde aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure zum Teil wieder ausgeflockt und lieferte mit p-Toluidin einen Farbstoff, der mit trübem, blaurotem Ton auf Baumwolle zog. Nach dem Alkalischkochen kuppelte die Lösung des Harzes jedoch zu einem Azokörper, der den gleichen klaren Ton und dieselbe Löslichkeit aufwies, wie der aus (I) gewonnene.

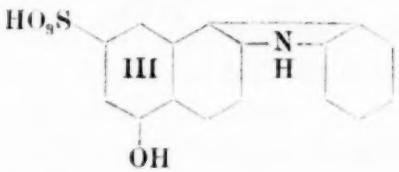
Diese Nuancenänderung deutete auf die durch das Alkalischkochen erfolgte Abspaltung einer N-Sulfogruppe hin, so daß in dem Harz, das infolge seiner großen Löslichkeit nicht zu reinigen war, die 5-Oxy-2,3-Phenonaphtocarbazol-1,7,N-Trisulfonsäure (II) vorgelegen haben dürfte.

Es fand sich jedoch in der Mutterlauge nach dem „Alkalisch-sauerkochen“ auch eine Carbazolsäure, deren p-Toluidin-

[1]) Vgl. Bucherer u. Sonnenburg, dies. Journ. [2] 81, 29 (1910).

Farbstoff, im Gegensatz zu dem oben erwähnten, aus I dargestellten, vor allem in der Kälte eine außerordentlich geringe Löslichkeit besaß. Er zeigte im Ton der Ausfärbung und im Verhalten gegen verdünnte und konzentrierte Säuren, in der Krystallform seines aus der heißen alkalischen Lösung ausfallenden Dinatriumsalzes die weitestgehende Übereinstimmung mit dem entsprechenden Farbstoff der Carbazol-J-Säure, so daß man genötigt ist, da auch die Analyse die gleiche Zusammensetzung lieferte, der zugrunde liegenden Säure die Konstitution einer 5-Oxy-2,1-phenonaphtocarbazol-7-sulfonsäure (III) zuzuschreiben.





B. Experimenteller Teil.

1. Anwendung der Sulfitreaktionen auf die 2,1,5-Naphtylamindisulfonsäure.

a) Versuch einer Umkochung.

10 g 2,1,5-Naphtylamindisulfonsäure wurden mit 80 g Bisulfit von 40% mehrere Tage zum Sieden erhitzt. Von Zeit zu Zeit wurde eine Probe nach dem Alkalisch-sauerkochen sodaalkalisch mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid versetzt. Da auch nach 40-stündigem Erhitzen noch keine Spur einer Farbstoffbildung dabei eintrat, mußte man annehmen, daß die Disulfonsäure einer Umkochung noch weniger zugänglich ist als die Dahlsche Monosulfonsäure.

b) Versuch einer Arylierung.

10 g 2,1,5-Naphtylamindisulfonsäure wurden mit 5 g Anilin und 50 g Bisulfit von 40% am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Auch nach 70 Stunden schien keine Arylierung eingetreten zu sein. Beim Stehen der Reaktionsflüssigkeit hatten sich nach einigen Tagen farblose Nadeln abgeschieden, die, im

Gegensatz zur Mutterlauge, mit diazot. p-Nitranilin einen etwas blaustichigeren Farbstoff zu liefern schienen. Durch wiederholtes Umkrystallisieren ließ sich in den schwer löslichen Anteilen deutlich eine Verbindung erkennen, die zur Bildung eines blauroten p-Nitranilinfarbstoffes befähigt war, doch mißglückten infolge der geringen Menge alle Versuche, ihn zu isolieren.

2. Anwendung der Sulfitreaktionen auf die A-Säure.

a) Umkochung der A-Säure zur 2,5-Dioxynaphtalin-1-sulfonsäure.

10 g A-Säure wurden mit 75 g Bisulfitlauge von 40% so lange zum Sieden erhitzt, bis eine alkalisch-sauer gekochte Probe keine Diazoverbindung mehr lieferte. Nach 18 Stunden waren nur noch Spuren der Ausgangssäure auf diesem Wege nachzuweisen. Da Sauerkochen, wie Vorversuche ergeben hatten, auch bei geringem Überschuß verdünnter Mineralsäure, Dioxynaphtalin entstehen ließ, wurde die Schweflige Säure mit $CaCl_2$ gefällt, $CaSO_3$ abgesaugt und aus der Mutterlauge durch Soda unter Vermeidung eines Alkaliüberschusses der Kalk gefällt. Beim Filtrieren des Kalkschlammes erstarrte die Mutterlauge zu einem gelatinösen Brei, der sich in heißem Wasser leicht löste. Auf Kochsalzzusatz fiel bei langsamem Erkalten ein voluminöser Körper, der in langen, reinweißen Nadeln krystallisierte. Er wurde abgesaugt, aus wenig Wasser heiß umgelöst und getrocknet. Da noch nicht alkalisch gekocht war, lag vermutlich das Alkalisalz des Schwefligsäureesters der Dioxysulfonsäure vor. Aus den Analysen ging die Konstitution eines Dischwefligsäureesters deutlich hervor:

0,2637 g gaben 0,4260 g $BaSO_4$.
0,5064 g „ 0,2441 g Na_2SO_4.

Berechnet für $C_{10}H_5S_3O_9Na_3$:		Gefunden:
S	22,18	22,18%
Na	15,90	15,62 „ .

Der Ester kuppelte, wenn man zu seiner Lösung sofort nach dem Alkalischmachen mit Soda eine Diazokomponente gab, nicht; die nach einigem Stehen eintretende, oft schwache, aber doch deutliche Farbstoffbildung verriet die eingetretene Verseifung. Da die Mutterlaugen stets kuppelten, so war wohl

beim Umlösen des Esters aus heißem Wasser, wenigstens teilweise, Hydrolyse eingetreten. Nach dem Alkalischkochen lieferte der Ester alle Reaktionen der Dioxynaphtalinsulfonsäure. Bemühungen, die Dioxysulfonsäure als solche oder in Gestalt ihrer Salze zu isolieren, waren von keinem Erfolg begleitet. Die Säure ist außerordentlich leicht löslich; dazu unterliegt sie einer sie tief färbenden Zersetzung, so daß auch aus äußerst konzentrierten Lösungen nur schwarzbraune Flocken ausgesalzen werden können.

Auch aus der Diazo-A-Säure erhält man an ihrer Stelle hauptsächlich das Dioxynaphtalin, da das Umkochen der ziemlich beständigen Diazoniumverbindung in der Wärme und mit starken Säuren erfolgen muß. In schwachsaurer Lösung tritt, wie zu erwarten, Kupplung mit entstandener Dioxyverbindung ein.

b) Phenylierung der A-Säure zu 2-Phenylamino-5-naphtol-1-sulfonsäure.

Wie schon erwähnt, verläuft die Phenylierung der A-Säure beim Kochen mit Bisulfit und Anilin nicht einheitlich. Das nebenher entstehende Dioxynaphtalin und seine Sulfonsäure erschweren die Gewinnung der arylierten Produkte in reiner Form ganz erheblich. Fast vollständig trat dagegen die Phenylierung ein beim Arbeiten im Einschlußrohr. Es wurden 7 g A-Säure mit 20 ccm 40%igem Bisulfit und 7 g Anilin 8 Stunden auf 103—107° erhitzt. Eine von Anilin befreite Probe zeigte nur noch Spuren einer diazotierbaren Substanz. Die Reaktionsflüssigkeit, aus der sich, abgesehen von einer verschwindenden Menge schwarzen Harzes nichts ausgeschieden hatte, wurde zur Zerstörung des SO_2-Esters alkalisch gemacht, und das Anilin mit Wasserdampf abgetrieben. Darauf wurde die Lösung mit konzentrierter Salzsäure angesäuert. Unter Abscheidung reichlicher heller Flocken färbte sich die Lösung gelb. Beim Absaugen erhielt man ein dunkelgefärbtes Harz. Die Mutterlauge entfärbte sich beim Verjagen der SO_2 und schied weitere Mengen eines zähen Harzes ab. Die Niederschläge (ca. 4 g) wurden vereinigt und mit Äther ausgekocht, wobei sich bis auf einen geringen Rest alles mit blauvioletter Fluorescenz löste. Mit Ligroin fielen aus der eingeengten

Lösung klebrige Flocken, die unlöslich in Soda und verdünnter Salzsäure, löslich in NaOH waren, mit Nitrit keine Diazoverbindung lieferten, jedoch alkalisch und sauer zu Azokörpern kuppelten, die denen des 2,5-Aminonaphtols sehr ähnelten, doch meist einen etwas blaustichigeren Ton aufwiesen.

Da die klebrige Beschaffenheit des Niederschlages auch nach mehrmaligem Umlösen unter Zusatz von Tierkohle nicht schwand, wurden 2 g Phenylaminonaphtol in der zehnfachen Menge 10%iger Natronlauge gelöst und unter Eiszusatz nach Schotten-Baumann benzoyliert. Das ausgeschiedene, schwach braungefärbte Produkt (2,7 g) wurde mit Ligroin mehrfach ausgekocht und die Lösung in der Kälte stehen gelassen. Dabei schied sich das Benzoylphenylaminonaphtol in kleinen Drusen schwach gelbgefärbter Krystallnadeln aus.

Es ist leicht löslich in Äther, Alkohol, etwas weniger in Eisessig und Benzol, schwer in kaltem Ligroin, unlöslich in Wasser. Beim Eingießen der Eisessiglösung in Wasser tritt eine milchige Trübung ein, aus der bei längerem Stehen farblose dünne Nadeln anschießen. Schmp. 128,5°.

0,1752 g gaben 0,5196 g CO_2 und 0,0783 g H_2O.

Berechnet für $C_{23}H_{17}O_2N$:		Gefunden:
C	81,39	81,10%
H	5,04	5,00 „

Die Mutterlauge, aus der weder durch Aussalzen noch Ansäuern die Phenylaminonaphtolsulfonsäure erhalten werden konnte, wurde schwach schwefelsauer auf dem Wasserbade zur Hälfte eingedampft. Dabei entstanden unter Abspaltung einer Sulfogruppe und weiterer Hydrolyse Dioxynaphtalin und Anilin, die durch Schmelzpunkt und Kupplungsreaktionen als solche erkannt wurden.

c) Amidierung der A-Säure zur 2,5-Naphtylendiamin-1-sulfonsäure (= 1,6,5).

5 g A-Säure wurden mit 10 g 35%iger Ammoniaklösung und 10 g 40%iger Ammonsulfitlösung 8 Stunden auf 120° erhitzt. Aus der hellbraunen Lösung schied sich auf Ansäuern ein fast weißer Niederschlag der 2,5-Naphtylendiamin-1-sulfonsäure aus, der aus verwachsenen prismatischen Krystallen und rechtwinkligen Tafeln bestand (4,5 g).

Aus Wasser umkrystallisiert lieferte die Säure flache Tafeln mit Winkeln von 90 und 45°. Zugleich wurde eine Löslichkeits- und Wassergehaltsbestimmung vorgenommen. Aus 230 ccm heiß gesättigter Lösung schieden sich 0,2082 g Säure aus, die beim Trocknen auf 105° 0,0135 g Gewichtsverlust zeigten, was nahezu 1 Mol. H_2O entspricht. Im Liter waren demnach in der Hitze 0,913 g mehr gelöst als in der Kälte; die Mutterlauge ergab auf 150 ccm einen Verbrauch von 5,50 ccm $^1/_{10}$-n. Nitritlösung, auf 1000 ccm 36,7 ccm = 0,436 g Naphtylendiaminsulfonsäure. Demnach sind im Liter kalt 0,436 g, heiß 1,349 g gelöst.

0,1836 g gaben 19,10 ccm N_2 bei 18,0° und 747,1 mm Hg.

Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2SO_3$:	Gefunden:
N 11,76	11,80 %.

Die Diaminosäure liefert mit diazotiertem p-Toluidin einen braunroten Niederschlag, der heiß in Alkalien löslich ist. Er zieht gelbrot auf Baumwolle, schlägt aber mit Säuren nach Blaurot um. Die wäßrige Lösung der Säure färbt sich auf Nitritzusatz orangegelb; sie enthält, da 1 Mol. Säure 2 Mol. Nitrit verbraucht, die entsprechende Tetrazoverbindung. Kochen mit Mineralsäuren läßt das 1,6(= 2,5)-Naphtylendiamin vom Schmp. 77,5° entstehen.

d) Einwirkung von Phenylhydrazin und Bisulfit auf die A-Säure.

3,0 g A-Säure wurden mit 25 g Bisulfit und 2,5 g Phenylhydrazin am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die anfangs klare Lösung schied nach einigen Stunden ein dunkel gefärbtes Öl ab, das sich im weiteren Verlauf zum Teil wieder löste. Nach 25 Stunden, als sich keine Aminogruppe mehr nachweisen ließ, oder doch nur in geringer Menge, wurde die dunkel gefärbte Lösung mehrfach ausgeäthert. Der Extrakt wurde mit NaOH durchgeschüttelt, die wäßrige Schicht angesäuert und der entstandene graue Niederschlag von 5-Oxy-2,1-Phenonaphtocarbazol abgesaugt. Nach dem Umkrystallisieren aus Äther und Ligroin zeigte er den Schmp. 215°.

Bei weiterem Ausschütteln des ätherischen Auszuges mit verdünnter Schwefelsäure sammelten sich in der wäßrig-sauren

Lösung krystallinische Flocken, die in Wasser sehr schwer löslich waren. Sie wurden abgesaugt und zeigten folgende Reaktionen: Nitrit lieferte einen löslichen gelben Körper, der mit R-Salz kuppelte; Kochen mit Natronlauge veränderte den Körper nicht. Aus der Anwesenheit einer basischen, dem Fehlen einer sauren (OH) Gruppe und der Diazotierbarkeit wurde auf ein 2-Amino-5,6-carbazol geschlossen.

Die von alkali- und säurelöslichen Substanzen befreite ätherische Lösung wurde eingedampft, das zurückbleibende, halbflüssige, dunkelgefärbte Produkt mit Alkohol aufgenommen, mit Tierkohle gekocht und nach annähernder Entfärbung und Filtration aus der eingeengten Lösung mit Ligroin gefällt. Es bildete ein hellbraunes, bei 209° schmelzendes Pulver, das sich gelb in konzentrierter Schwefelsäure löste und mit einem Tropfen verdünnter Salpetersäure die für Carbazole charakteristische, schnell verschwindende Grünfärbung lieferte (2,1–5,6-Diphenonaphto-Dicarbazol?).

Die Mutterlauge schied nach dem Alkalischsauerkochen harzige Produkte aus, die beim Ausschütteln mit Äther von diesem aufgenommen und mit NaOH und H_2SO_4 in die drei eben erwähnten Körper zerlegt wurden. Die ausgeätherte wäßrige Lösung schied bei der sodaalkalischen Kupplung mit p-Toluoldiazoniumchlorid einen orangeroten Farbstoff aus. Er wurde abgesaugt und in heißem Wasser gelöst. Dabei blieb ein dunkelrotbrauner Niederschlag zurück, der auch in salzfreiem Wasser eine geringere Löslichkeit aufwies, als der Farbstoff der Dioxysulfonsäure. Ganz auffällig unterschieden sich beide Farbstoffe beim Ausfärben auf Baumwolle. Während sie der letztere nur schwach orangerot färbte, zog der schwerer lösliche Farbstoff mit einem etwas trüben blauroten Ton gut auf die Faser.

Diese Tatsache bildet bisher den einzigen Anhalt für die Annahme der Anwesenheit der in freier Form nicht isolierbaren 5 Oxy-2,3-Phenonaphtocarbazol-1-sulfonsäure.

e) Einwirkung von Phenylhydrazin und Bisulfit auf die 2,5,1,7-Aminonaphtoldisulfonsäure.

40 g Na-Salz der 2,5,1,7-Aminonaphtoldisulfonsäure wurden mit 200 g Bisulfit und 12 g Phenylhydrazin bis zum annähernden

Verschwinden der Diazotierbarkeit gekocht. Die tieforangegelbe Lösung schied im Laufe der 17-stündigen Einwirkung einen krystallinischen Körper aus, dessen Menge sich beim Stehenlassen des Reaktionsgemisches in der Kälte noch vermehrte. Er wurde abgesaugt, mit wenig kochsalzhaltigem Wasser gewaschen und aus möglichst wenig Wasser umkrystallisiert. Der Körper löste sich unter Verschwinden der gelben Farbe mit violetter Fluorescenz; Alkali rief Gelbfärbung mit intensiv grüner Fluorescenz hervor. Die schwach gefärbte konzentrierte heiße Lösung seines Natriumsalzes erstarrte beim Abkühlen zu einem Brei gelber Nadeln (2,1 g).

0,2036 g gaben 0,1992 g $BaSO_4$.

Berechnet für: $C_{16}H_8NS_2O_7Na_3$		Gefunden:
S	13,9	13,4 % .

Das Filtrat schied auf Sättigen mit Kochsalz noch weitere Mengen des gelben Körpers aus, die ebenfalls abgesaugt wurden, aber stark durch anorganische Salze verunreinigt waren. Aus der nun erhaltenen Mutterlauge fielen auf Ansäuern mit konzentrierter Salzsäure bis zur beginnenden SO_2-Entwicklung braune Flocken, die sich beim Absaugen zu einem Harz zusammenballten, vermutlich die 5-Oxy-2,3-Phenonaphtocarbazol-1,7,N-trisulfonsäure.

Aus der Gesamtmutterlauge ließ sich weder durch Aussalzen, noch durch Ansäuern ein weiterer Körper isolieren. Sie wurde deshalb auf p-Toluidinazofarbstoffe verarbeitet Neben einem leicht löslichen Farbstoff, der alle Eigenschaften des aus dem zuerst isolierten gelben Körper erhältlichen p-Toluidinfarbstoffes zeigte und der sich wegen der Schwierigkeit, ihn von Kochsalz zu befreien, nicht zur Analyse bringen ließ, gelang es, einen schwer löslichen Farbstoff zu isolieren, der sich aus verdünnter Natronlauge, in der er bei Siedehitze mäßig löslich ist, in mikrokrystallinischen Flocken fast völlig ausschied und durch Auswaschen mit Wasser leicht rein zu erhalten war, vermutlich der p-Toluidinfarbstoff der Carbazol-J-säure.

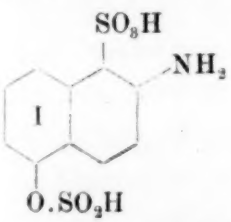
0,1196 g gaben 0,0586 g $BaSO_4$.

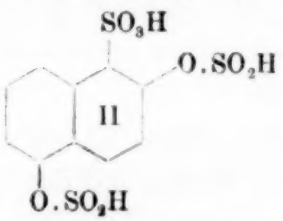
Berechnet für: $C_{28}H_{15}N_3SO_4Na_2$		Gefunden:
S	6,73	6,78 % .

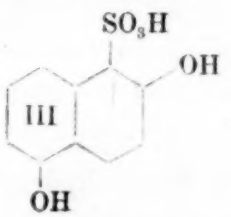
Vergleiche mit einem aus Eisessig umkrystallisierten, reinen Farbstoff zeigten zwar zunächst deutliche Unterschiede in der Löslichkeit, jedoch schwanden diese nach der Überführung des Vergleichsfarbstoffes, der ein Mononatriumsalz darstellte, in das Dinatriumsalz. Beide Körper lösten sich in konzentrierter Schwefelsäure violettrot, beim Verdünnen veränderten die ausfallenden Niederschläge in gleicher Weise ihre Farbe von Braun über Blau nach Rot. Auch die Affinität zur Baumwollfaser ließ ebensowenig wie die Unempfindlichkeit gegen verdünnte Säuren einen Unterschied feststellen. Man ist also berechtigt, bei der Carbazolierung der 2,5,1,7-Aminonaphtoldisulfonsäure, infolge einer Abspaltung der Sulfogruppe in der 1-Stellung, neben der in der Hauptsache entstehenden 2,3-Carbazoldisulfonsäure auch die Entstehung derjenigen Carbazolmonosulfonsäure anzunehmen, die bei der Einwirkung von Phenylhydrazin und Bisulfit auf die J-Säure gebildet wird.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Bei der Umkochung der 2,5,1-Aminonaphtolsulfonsäure mit Bisulfit lassen sich folgende Phasen nachweisen:



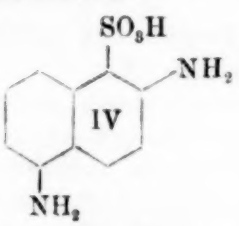




Hervorzuheben ist das Auftreten des Dischwefligsäureesters (II).

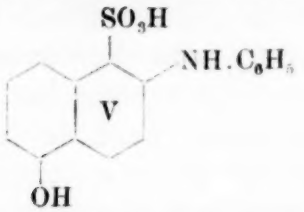
Aus der A-Säure entstehen ferner

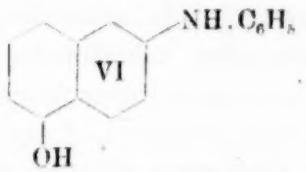
2. durch Amidieren mit Ammonsulfit und Ammoniak die 2,5-Naphtylendiaminsulfonsäure:



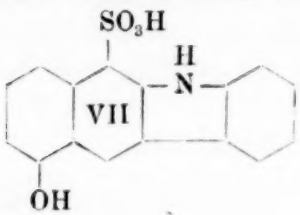
und aus dieser durch Abspaltung der Sulfogruppe das 2,5 (= 1,6)-Naphtylendiamin.

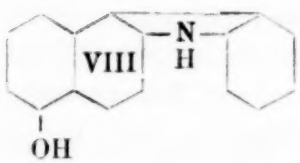
3. Durch Arylieren mit Anilin und Bisulfit bildet sich zwar zunächst vermutlich die 2-Phenylamino-5-naphtol-1-sulfonsäure (V); jedoch läßt sich nur das 2-Phenylamino-5-naphtol (VI) mit Bestimmtheit nachweisen:

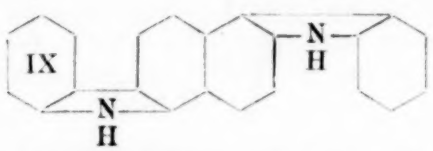




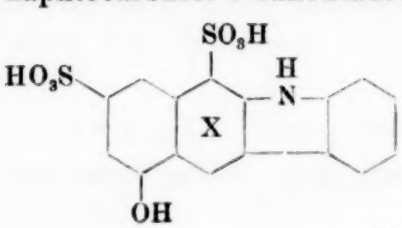
4. Durch Kondensation der A-Säure mit Phenylhydrazin und Bisulfit erhält man neben der 5-Oxy-2,3-Phenonaphtocarbazol-1-sulfonsäure (VII) das 5-Oxy-2,1-Phenonaphtocarbazol (VIII) und vermutlich ein 2,1—5,6-Diphenonaphtodicarbazol (IX):

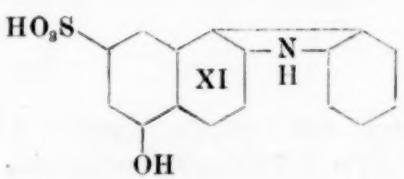






5. Ebenso wie mit A-Säure liefert auch die Kondensation von Phenylhydrazin und Bisulfit mit der 2,5,1,7-Aminonaphtoldisulfonsäure die Bestätigung früherer Ergebnisse, wonach β-Naphtylamin-(Naphtol-)derivate mit einer durch eine SO_3H-Gruppe besetzten 1-Stellung sowohl ein 2,3- als auch, unter Eliminierung des Substituenten in 1, ein 2,1-Carbazol zu liefern imstande sind. Demgemäß entsteht aus der oben genannten Disulfonsäure neben der 5-Oxy-2,3-Phenonaphtocarbazol-1,7-disulfonsäure (X) zum geringen Teil auch die 5-Oxy-2,1-Phenonaphtocarbazol-7-sulfonsäure (XI):





Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amino- und Hydroxylverbindungen.

10. Mitteilung:

Über das Verhalten des Phenylhydrazin-Bisulfitgemisches, insbesondere gegenüber Aminonaphtolsulfonsäuren und Azofarbstoffen.

Von

Hans Th. Bucherer und **Walther Zimmermann.**[1])

(Eingegangen am 31. August 1921.)

A. Theoretischer Teil.

Im Anschluß an die früheren Veröffentlichungen[2]) über die Einwirkung des Phenylhydrazinbisulfitgemisches auf Naphtol- und Naphtylaminsulfonsäuren sowie einzelne Azofarbstoffe war es von großem Interesse, diese Untersuchungen fortzusetzen und auf die technisch wichtigen Aminonaphtolsulfonsäuren auszudehnen, und zwar wurde zunächst die Einwirkung von Phenylhydrazin und Bisulfit auf

γ-Säure = 2-Amino-8-naphtol-6-sulfonsäure,
J-Säure = 2-Amino-5-naphtol-7-sulfonsäure,
M-Säure = 1-Amino-5-naphtol-7-sulfonsäure,
S-Säure = 1-Amino-8-naphtol-4-sulfonsäure,
K-Säure = 1-Amino-8-naphtol-4,6-disulfonsäure

erforscht.

---

[1]) Die vorliegende Arbeit wurde Anfang 1913 in dem damals von mir geleiteten Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Dresdner Technischen Hochschule abgeschlossen; ihre verzögerte Veröffentlichung ist auf rein äußerliche Gründe zurückzuführen. Bucherer.

[2]) Vgl. H. Bucherer u. F. Seyde, dies. Journ. [2] **77**, 403 ff. (1908); H. Bucherer u. M. Schmidt, dies. Journ. [2] **79**, 369 ff. (1909); H. Bucherer u. E. Sonnenburg, dies. Journ. [2] **81**, 1 ff. (1910).

Neben diesen Aminonaphtolsulfonsäuren wurden noch die Croceïnsäure = 2,8-Naphtolsulfonsäure und die 1,7-Naphtylaminsulfonsäure mit Phenylhydrazin und Bisulfit umgekocht.

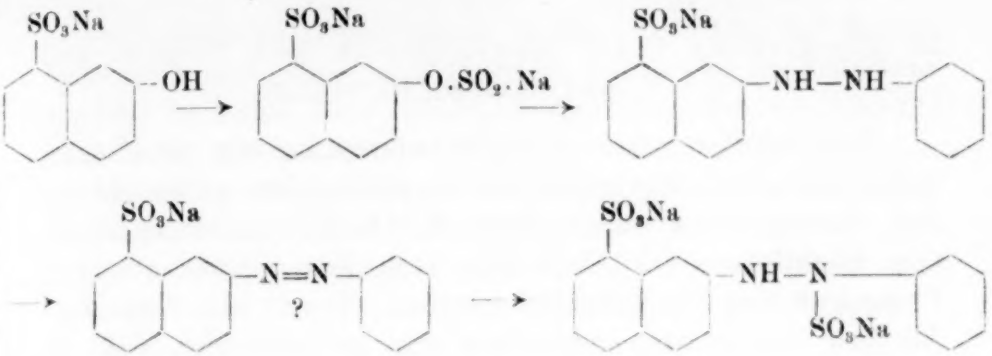
Die Reaktion verläuft bei fast allen untersuchten Säuren sofort bis zur Carbazolbildung; eine Ausnahmestellung nehmen die 1,8,4-Aminonaphtolmonosulfonsäure und die 1,8,4,6-Aminonaphtoldisulfonsäure ein. Dies ist vielleicht dadurch zu erklären, daß die für die Carbazolbildung in Betracht kommende Stellung 2 durch die metaständige Sulfogruppe in 4-Stellung sterisch beeinflußt wird. Die Reaktion bleibt bei diesen beiden Säuren auf der Hydrazostufe stehen. Bei der γ-, J- und M-Säure schreitet die Reaktion sofort bis zur Bildung der entsprechenden Carbazol-N-sulfonsäure vor, wenn auch ein geringer Teil des Ausgangsproduktes bei der M-Säure sich nur bis zum Hydrazokörper umkocht. Die in 8- bzw. 5-Stellung befindlichen Hydroxylgruppen der γ-, J-, und M-Säure sind, den früheren Erfahrungen gemäß, durch die metaständigen Sulfogruppen in 6- bzw. 7-Stellung gegen die Einwirkung des Bisulfits geschützt; es war also nicht möglich, ein zweites Molekül Phenylhydrazin zur Einwirkung zu bringen.

Aus den Carbazol-N-sulfonsäuren[1]) konnte dann durch Kochen mit Mineralsäuren die am Stickstoff sitzende Sulfogruppe abgespalten werden.

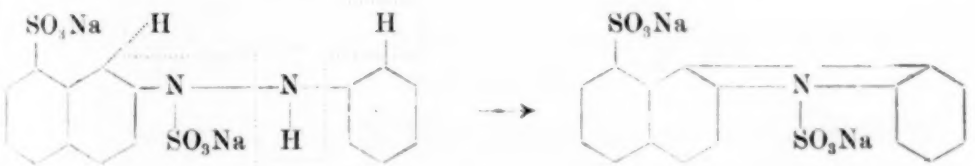
I. Einwirkung von Phenylhydrazin und Bisulfit auf 2,8-Naphtolsulfonsäure.

Die Einwirkung von Phenylhydrazin und Bisulfit auf 2,8-Naphtolsulfonsäure verläuft anscheinend ganz nach dem von Bucherer und Seyde aufgestellten Reaktionsschema. Unter Vermittlung des Naphtolschwefligsäureesters bildet sich zunächst eine Diarylhydrazoverbindung und aus dieser, unter der weiteren Einwirkung des Sulfits, eine Hydrazo-N-sulfonsäure, die unter Abspaltung von Ammoniak eine Carbazol-N-sulfonsäure liefert:

[1]) Über die tatsächliche Natur der hypothetischen N-Sulfonsäuren vgl. H. Bucherer u. F. Seyde, a. a. O. S. 409ff., sowie H. Bucherer u. M. Schmidt, a. a. O. S. 414; ferner P. Friedländer, Ber. 54, 620 (1921).



oder



Die auf diese Weise entstehende Carbazoldisulfonsäure konnte isoliert und aus etwa 80%igem Alkohol umkrystallisiert werden. Durch Kochen mit Salzsäure entstand nun nicht etwa die β-Phenonaphtocarbazol-8-sulfonsäure, sondern es schied sich ein in Äther und Benzol löslicher Körper ab, der durch seinen Schmelzpunkt und durch sein Acetylprodukt als das von Schöpff[1]) zuerst dargestellte Phenonaphtocarbazol erkannt wurde. Beim Kochen mit Mineralsäure hatte sich also neben der N-Sulfogruppe auch die Kernsulfogruppe abgespalten. Dies Verfahren dürfte bei der leichten Zugänglichkeit der 2,8-Naphtolsulfonsäure (durch einfaches Sulfonieren des β-Naphtols mit konzentrierter Schwefelsäure) für technische Zwecke geeignet sein, wenn es sich um die Darstellung des 2-Phenо-1-naphtocarbazols handelt.

Bei der Isolierung der Reaktionsprodukte erwies sich hier, wie später bei allen Kondensationen, die in der Reaktionsflüssigkeit enthaltene Phenylhydrazin-N-sulfonsäure, $C_6H_5.NH.NH.SO_3Na$, die durch die Einwirkung des Sulfits auf Phenylhydrazin entsteht[2]), als äußerst störend.

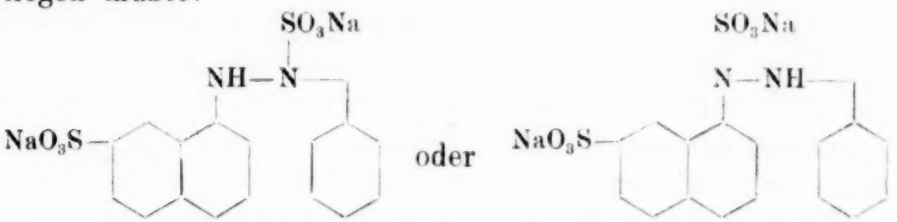
---

[1]) Journ. Chem. Soc. 83, 267 (1903).

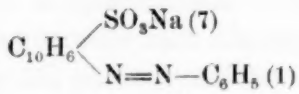
[2]) Vgl. H. Bucherer u. M. Schmidt, a. a. O. S. 402 f.

II. Einwirkung von Phenylhydrazin und Bisulfit auf 1,7-Naphtylaminsulfonsäure.

Die Umkochung der 1,7-Naphtylaminsulfonsäure mit Phenylhydrazin und Bisulfit verläuft ähnlich wie bei der von Bucherer und Sonnenburg untersuchten 1,6-Naphtylaminsulfonsäure. Das Reaktionsprodukt ließ sich auch hier schwer von der Phenylhydrazin-N-sulfonsäure trennen. Durch sein Verhalten Alkalien und Säuren gegenüber war zu erkennen, daß im Reaktionsprodukt u. a. eine Diarylhydrazin-N-sulfonsäure vorliegen mußte:



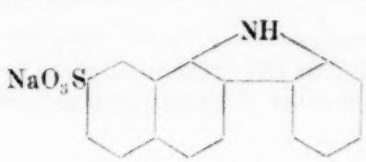
Durch Behandeln dieser Diarylhydrazin-N-sulfonsäure mit Alkali erhält man einen Azokörper, der als 1-Benzolazonaphtalin-7-sulfonsäure von der Konstitution:



aufzufassen ist.

Bucherer und Sonnenburg haben durch Kondensation der 1,6-Naphtylaminsulfonsäure mit Phenylhydrazin und Bisulfit nach dem alkalischen Kochen eine isomere Verbindung, nämlich die 1-Benzolazonaphtalin-6-sulfonsäure, dargestellt. Da die im vorliegenden Falle erhaltene Verbindung analoge Eigenschaften (Krystallform, Farbe, Verhalten konzentrierter Schwefelsäure gegenüber, Löslichkeit in Wasser und Alkohol) aufwies, dürfte die obige Annahme, daß es sich um die entsprechende 1-Benzolazonaphtalin-7-sulfonsäure handelt, berechtigt sein.

Durch Kochen des Reaktionsproduktes mit Salzsäure wurde die Pheno-1,2-Naphtocarbazol-7-sulfonsäure erhalten:



Ob diese „Carbazolsäure“ hierbei erst aus der Diarylhydrazin-N-sulfonsäure entstanden ist, oder ob sie im Reaktionsprodukt in Form ihrer N-Sulfonsäure vorhanden war, konnte noch nicht mit genügender Sicherheit festgestellt werden.

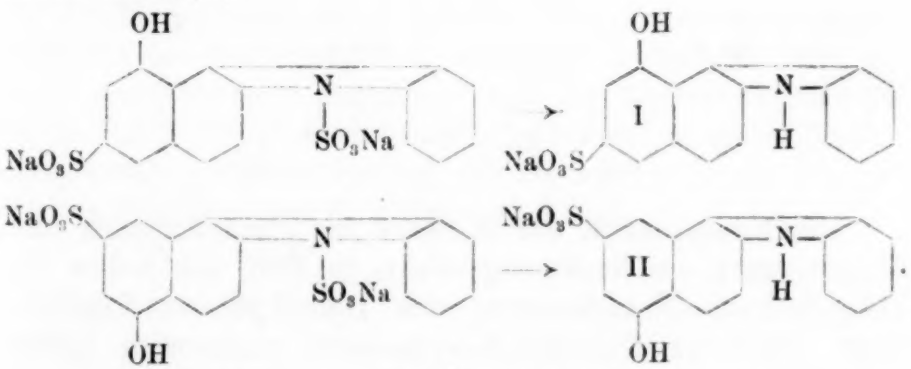
Dasselbe ausgeschiedene Reaktionsprodukt, das mit Alkali den Azokörper und mit Säure die Carbazolsulfonsäure gab, zeigte mit konzentrierter Schwefelsäure und verdünnter Salpetersäure die charakteristische Grünfärbung der Carbazole.

III. Einwirkung von Phenylhydrazin und Bisulfit auf Aminonaphtolsulfonsäuren.

1. Kondensation der 2,8,6- und der 2,5,7-Aminonaphtolsulfonsäure.

Die als γ- und J-Säure bekannten Aminonaphtolsulfonsäuren sind wohl als die für die Bauwollfarbstoffabrikation technisch wichtigsten Säuren der Naphtalinreihe anzusehen. Es lag daher nahe, das Verhalten der γ- und J-Säure gegenüber Phenylhydrazin und Bisulfit zu erforschen.

Wie aus den Patenten Nr. 228959 und 234338 ersichtlich ist, geht die Kondensation der γ- und J-Säure mit Phenylhydrazin und Bisulfit bis zur Carbazolbildung. Als Endprodukte dürften anzusehen sein die „Carbazol-γ-säure“ (I) und „Carbazol-J-säure (II):



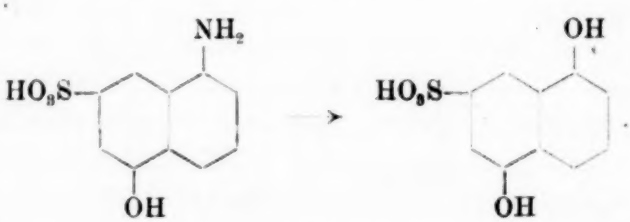
In dieser Arbeit wurde u. a. der Hauptwert darauf gelegt, die bei der Reaktion entstehenden Carbazol-N-sulfonsäuren, deren Anwesenheit durch qualitative Proben nachgewiesen werden konnte, zu fassen. Infolge ihrer Leichtlöslichkeit schlugen jedoch alle Versuche fehl, diese Carbazol-N-sulfon-

säuren vollständig von der sehr störenden Phenylhydrazin-N-sulfonsäure zu trennen, so daß es bisher nicht gelungen ist, diese Carbazol-N-sulfonsäuren in Form von Salzen oder von Farbstoffen zu gewinnen. Auch die „Carbazol-γ-säure“ und „Carbazol-J-Säure“ konnten infolge ihrer Leichtlöslichkeit nicht in fester Form erhalten werden. Von der Carbazol-J-Säure, die über ihren mittels p-Toluolsulfochlorid erhältlichen Ester gereinigt wurde, ist das p-Toluidinsalz und der p-Toluidinazofarbstoff dargestellt worden. Von der Carbazol-γ-säure wurde ebenfalls nur der p-Toluidinfarbstoff gewonnen.

Die 2,8,6-Aminonaphtolsulfonsäure wurde auch mit p-Tolylhydrazin[1]) und Bisulfit kondensiert. Die Reaktion verläuft in ähnlicher Weise, und als Endprodukt ist die p-Tolu-8-oxynaphto-2,1-carbazol-6-sulfonsäure anzusehen. Der aus dieser Carbazolsulfonsäure gebildete p-Toluidinazofarbstoff war in Wasser schwerer löslich als der Toluidinazofarbstoff der entsprechenden Phenooxynaphtocarbazolsulfonsäure.

2. Kondensation der 1,5,7-Aminonaphtolsulfonsäure.

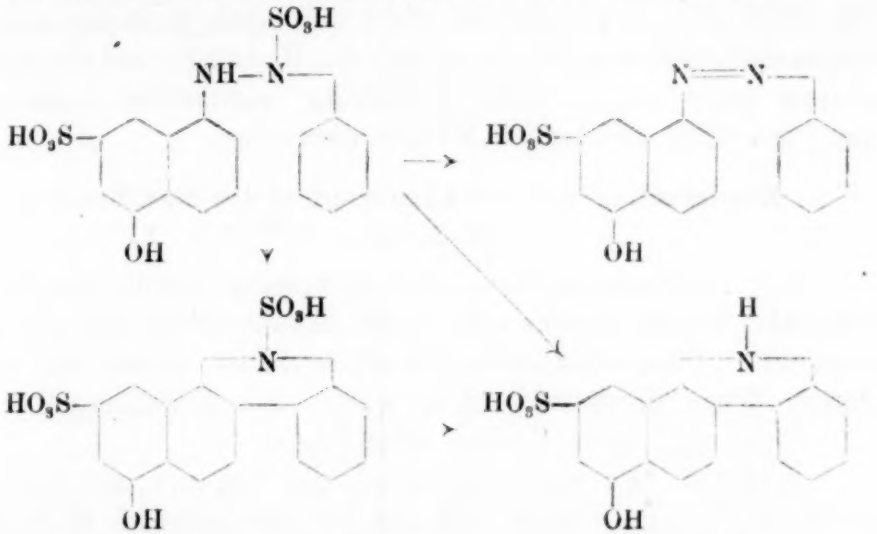
Diese allgemein unter dem Namen „M-Säure“ bekannte Aminonaphtolsulfonsäure wurde zunächst nur mit Bisulfit umgekocht und durch „alkalisch-sauer Kochen“ die Dioxy-M-säure hergestellt:



Die Kondensation der M-Säure mit Phenylhydrazin und Bisulfit ergab ein Reaktionsprodukt, in dem sich (neben der Phenylhydrazin-N-sulfonsäure) eine Diarylhydrazin-N-sulfonsäure und eine Carbazol-N-sulfonsäure nachweisen ließen. Durch Kochen des Reaktionsproduktes mit Alkali wurde ein Azokörper erhalten, der sehr leicht löslich war. Wurde das Reaktionsprodukt jedoch auf dem Wasserbade längere Zeit mit verdünnter Säure erhitzt, so schied sich die „Carbazol-

[1]) Vgl. H. Bucherer u. F. Seyde, a. a. O. S. 413.

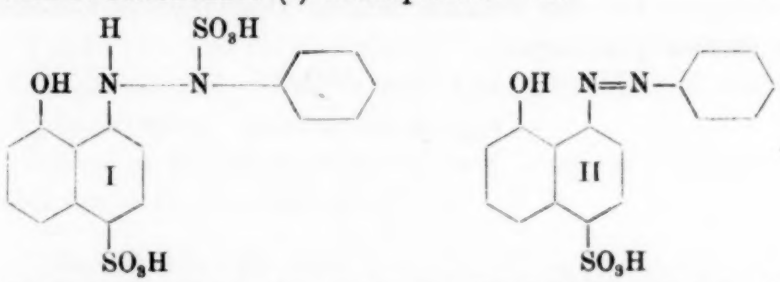
M-säure" aus, die sich zufolge ihrer Schwerlöslichkeit aus verdünnter Kochsalzlösung leicht rein erhalten ließ. Die Reaktion war also vermutlich nach folgendem Schema verlaufen:



Die in 5-Stellung befindliche Hydroxylgruppe der „Carbazol-M-säure" konnte acetyliert werden. Das Acetylprodukt wurde jedoch sehr leicht wieder verseift.

3. Kondensation der 1,8-Aminonaphtol-4-sulfonsäure (S-Säure).

Die Kondensation ist hier, ähnlich wie bei der von Bucherer und Sonnenburg untersuchten 1,4-Naphtylamin- und 1,4-Naphtolsulfonsäure, offenbar infolge des eigenartigen Einflusses der Sulfogruppe in p-Stellung, nur bis zur Bildung des Hydrazinokörpers gegangen. Aus der Reaktionsflüssigkeit konnte durch wenig konzentrierte Salzsäure ein gelbes Reaktionsprodukt gewonnen werden, das vermutlich als die Diarylhydrazin-N-sulfonsäure (I) anzusprechen ist.



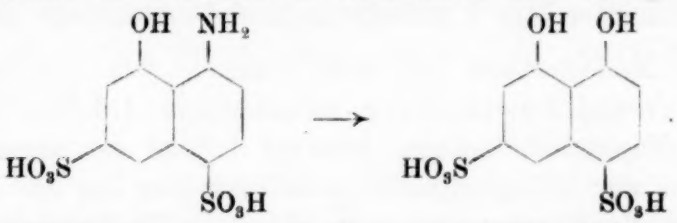
Beim Behandeln des primären Reaktionsproduktes I mit Alkali erhält man leicht den Azokörper II. Die Bildung

dieses Azokörpers wurde in Gegenwart von Alkali durch den Luftsauerstoff wesentlich beschleunigt, wie durch Tüpfelproben einwandfrei nachgewiesen werden konnte. Dieser Azokörper, der leicht rein zu erhalten ist, stellt wohl auch einen der ersten Oxyazofarbstoffe vor, bei denen sich die Hydroxyl- und die Azogruppe nicht in o- oder p-Stellung zueinander befinden, sondern sich auf beide Kerne verteilen.

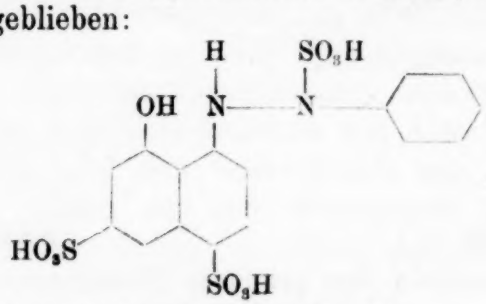
4. Kondensation der 1,8-Aminonaphtol-4,6-disulfonsäure (K-Säure).

Die 1,8-Aminonaphtol-4,6-disulfonsäure wurde zunächst nur mit Bisulfit umgekocht. Man erhielt leicht die zu erwartende „Dioxy-K-säure". Da diese Säure schon auf anderem Wege dargestellt ist[1]), wurde das Reaktionsprodukt nur durch qualitative Proben identifiziert.

Während also eine Umkochung der K-Säure mit Bisulfit leicht möglich ist, erweist sich die ihr nahe stehende H-Säure, 1,8-Aminonaphtol-3,6-disulfonsäure, gegen Bisulfit vollkommen beständig. Auf Grund dieser Verschiedenheit läßt sich die Sulfitreaktion benutzen zur quantitativen Bestimmung der K- und H-Säure in technischen Gemischen der beiden Säuren.

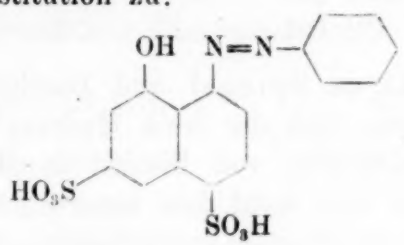


Die Umkochung der K-Säure mit Phenylhydrazin und Bisulfit zeigte auch hier wieder das beachtenswerte Resultat, daß eine Carbazolbildung nicht eingetreten war. Die Reaktion war vielmehr bei der entsprechenden Diarylhydrazin-N-sulfonsäure stehen geblieben:



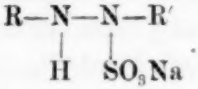
[1]) DRP. 80741; Täuber-Norman Nr. 220.

Das Reaktionsprodukt ging beim Erhitzen mit Alkali in einen Oxyazofarbstoff über, der sich jedoch infolge seiner Leichtlöslichkeit nicht isolieren ließ. Vermutlich kommt ihm die folgende Konstitution zu:

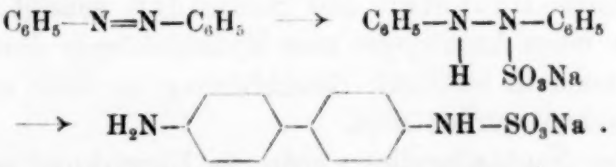


V. Einwirkung von Phenylhydrazin und Bisulfit auf Azofarbstoffe.

Azofarbstoffe geben mit Bisulfit Anlagerungsprodukte. Dies wurde fast gleichzeitig von Prud'homme[1]) und von Spiegel[2]) gefunden. Spiegel nimmt nun, wie Zincke[3]), an, daß die Bindung der Bestandteile des Bisulfits durch die beiden dreiwertigen Stickstoffatome erfolgt, und formuliert sein Additionsprodukt als Hydrazin-N-sulfonsäure:



Als Beweis für seine Anschauung benutzt Spiegel die Beobachtung, daß Azobenzol unter der Einwirkung von Bisulfit in Benzidin-N-sulfonsäure verwandelt wird, gemäß folgendem Schema:

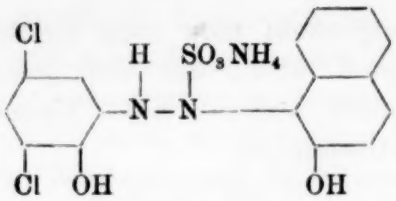


Bucherer und Sonnenburg[4]) glückte es ebenfalls, diese Benzidin-N-sulfonsäure zu fassen, und sie schlossen sich daher der Spiegelschen Anschauung an.

Derartige Additionsprodukte sind auch als Farbstoffe im Handel, so z. B. das Azarin S:

---

[1]) Mont. Scient. 1886, 319.
[2]) Ber. 18, 1479.
[3]) Ber. 18, 3140; 32, 3091; 33, 1312.
[4]) Dies. Journ. [2] 81, 32 (1910).



Im Gegensatz zu Spiegel und Bucherer nimmt aber Woroshtzow[1]) an, daß die freie Hydroxylgruppe der Azofarbstoffe beim Anlagern von Bisulfit in Mitleidenschaft gezogen wird, wobei aber wohl dem unterschiedlichen Verhalten der Naphtole und der Phenole gegenüber Bisulfit nicht genügend Rechnung getragen wird. Auch Möhlau[2]) glaubt, daß die Woroshtzowsche Vermutung über die Entstehung der Schwefligsäureester aus Naphtolazoverbindungen noch nicht hinreichend experimentell begründet ist.

Daß die Hydroxylgruppe der Azofarbstoffe der Naphtalinreihe unter gewissen Voraussetzungen durch Bisulfit und Phenylhydrazin in Mitleidenschaft gezogen wird, ist eine Annahme, die schon von Bucherer und Sonnenburg stammt. Hierüber wird im Verlaufe vorliegender Arbeit noch berichtet werden.

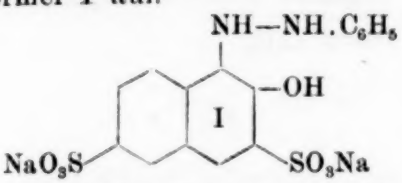
Neben der Einwirkung von Bisulfit hat man aber auch schon das Verhalten des Phenylhydrazins gegen Azokörper untersucht. So hat u. a. v. Walther[3]) beim Erhitzen von Azobenzol mit Phenylhydrazin unter Ausschluß von Wasser Hydrazobenzol erhalten. Dies dürfte wohl lediglich auf die reduzierende Wirkung des Phenylhydrazins zurückzuführen sein. Später haben Bucherer und Schmidt[4]) gezeigt, daß eine Reduktion eines Azokörpers zum Hydrazokörper durch Phenylhydrazin auch in wäßriger Bisulfitlösung als sehr wahrscheinlich angesehen werden darf.

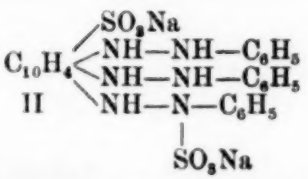
In der Naphtalinreihe wurde die Einwirkung von Phenylhydrazin und Bisulfit auf Azofarbstoffe zuerst von Bucherer und Sonnenburg[5]) studiert. Sie unterwarfen den leicht zugänglichen Monoazofarbstoff aus diazotiertem Anilin und R-Salz der gelinden Einwirkung von Phenylhydrazin und Bisulfit und erhielten zunächst einen gelben, sehr leicht löslichen Körper,

---

[1]) Dies. Journ. [2] **84**, 514 (1911) [2]) Dies. Journ. [2] **84**, 520 (1911).
[3]) Dies. Journ. [2] **52**, 141 (1895). [4]) Dies. Journ. [2] **79**, 412 (1909).
[5]) Dies. Journ. [2] **81**, 14 und 38 ff. (1910).

der mit Alkalien, aber auch schon beim längeren Erhitzen der wäßrigen oder alkoholischen Lösung, den angewandten roten Farbstoff zurück lieferte. Als sie das Phenylhydrazin durch Hydrazin ersetzten, gelang es ihnen, das Reaktionsprodukt zu fassen, und auf Grund der Elementaranalyse stellten sie die Formel I auf.

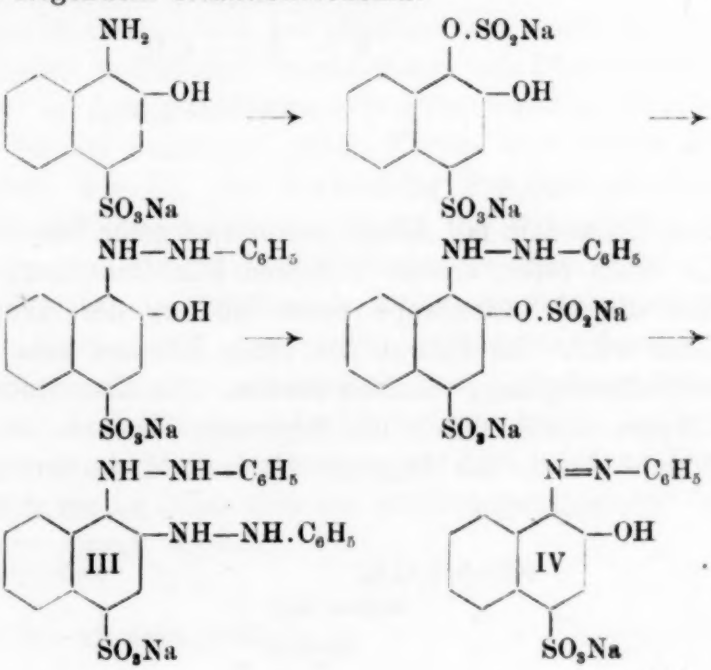




Derselbe Versuch mit Phenylhydrazin und Bisulfit wurde an dem Farbstoff aus (diazotiertem) Anilin und Schäffersalz wiederholt und führte zu einem schönen krystallinischen, gelben Körper, dem man irrtümlicherweise (s. u.) die Konstitution II zuschrieb.

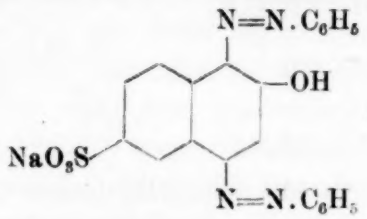
Durch Behandeln mit Alkali verwandelte sich das gelbe Reaktionsprodukt nachher in einen roten Farbstoff.

Der gelbe sowie der rote Körper zeigten weitgehende Übereinstimmung mit den Reaktionsprodukten aus 1,2,4-Aminonaphtolsulfonsäure, Phenylhydrazin und Bisulfit, für die die Konstitutionsformeln III und IV in Betracht gezogen wurden gemäß folgendem Reaktionsschema:



Beim Behandeln mit Alkali wurde aus dem Dihydrazinkörper (III) ein schwer löslicher roter Farbstoff (IV) erhalten, wobei also die Abspaltung einer Phenylhydrazingruppe und Ersatz derselben durch eine Hydroxylgruppe angenommen wird.

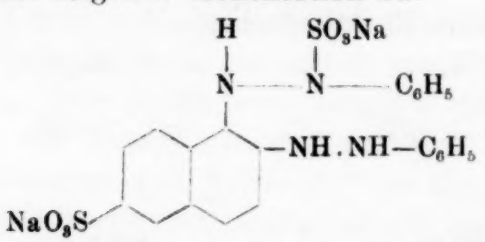
Dementsprechend wurde für den roten Körper aus diazotiertem Anilin und Schäffersalz folgende Formel aufgestellt:



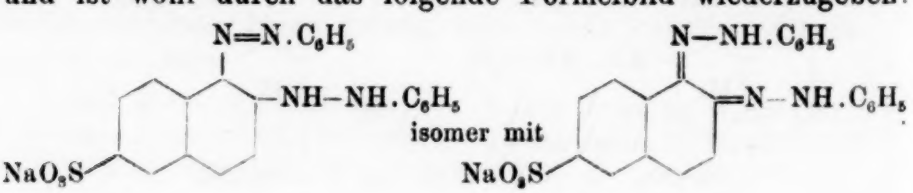
1. Einwirkung von Phenylhydrazin und Bisulfit auf Croceïnorange (Anilindiazo-Schäffersalz).

Bei der Wiederholung dieser Versuche ergab sich folgendes:

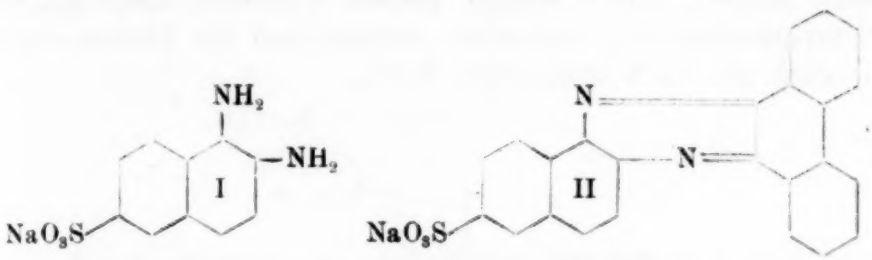
Der von Bucherer und Sonnenburg aus Croceïnorange hergestellte gelbe Körper enthielt zwei Phenylhydrazinogruppen am Kern und außerdem ein Molekül Phenylhydrazin an die Sulfogruppe gebunden. Auf Grund später anzuführender Versuche kommt aber dem gelben phenylhydrazinfreien Körper wahrscheinlich die folgende Konstitution zu:



Durch Behandeln mit Alkali geht dieser gelbe Dihydrazinokörper in einen roten, schwer löslichen Farbstoff über, wobei vermutlich die N-Sulfogruppe unter Bildung der Azogruppe abgespalten wird. Im Filtrat des roten Körpers kann durch Ansäuern Schwefligsäure erhalten werden. Die Konstitution des roten Körpers wurde durch die folgenden Versuche ermittelt und ist wohl durch das folgende Formelbild wiederzugeben:



Bei der Reduktion gab der rote Hydrazinokörper neben Anilin die zuerst von O. N. Witt[1]) beschriebene 1,2-Naphtylendiamin-6-sulfonsäure (I). Daß es sich in der Tat um diese handelte, konnte durch ihre Krystallform, durch die Elementaranalyse und durch ihre Fähigkeit, sich mit Phenanthrenchinon zur Naphtophenanthrazinmonosulfonsäure (II) zu kondensieren,

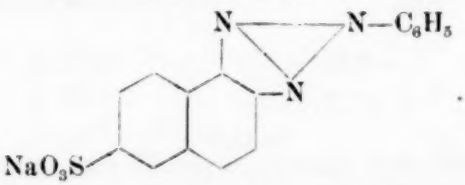


nachgewiesen werden. Ferner wurde diese 1,2-Naphtylendiamin-6-sulfonsäure acetyliert und lieferte dabei ein Imidazol. Mit p-Toluidindiazolösung gab dieses einen blaustichigen roten Azofarbstoff, der mit konzentrierter Schwefelsäure einen sehr charakteristischen Umschlag nach Rotviolett zeigte. Zur Prüfung auf die Richtigkeit dieser Versuche wurde die 1,2-Naphtylendiamin-6-sulfonsäure nach Witt durch Reduktion des Farbstoffes Anilindiazo-2,6-Naphtylaminsulfonsäure dargestellt; die so gewonnene Säure lieferte dieselben Resultate.

Der oben erwähnte, aus (diazotiertem) Anilin und 2,6-Säure hergestellte Azofarbstoff wurde ferner mit Phenylhydrazin und Bisulfit in analoger Weise wie Croceïnorange behandelt; er ergab hierbei denselben gelben Körper und daraus den roten Farbstoff, wie bei der Einwirkung von Phenylhydrazin und Bisulfit auf Croceïnorange. Durch die angeführten Versuche war also in entscheidender Weise bewiesen, daß der rote Körper nicht ein Oxydisazofarbstoff sein kann, sondern daß ihm wahrscheinlich die bereits angeführte Konstitution als Hydrazinoazokörper zukommen muß. Anfangs wurde angenommen, daß beim Behandeln mit Alkali beide Phenylhydrazinogruppen zu Azogruppen oxydiert würden. Doch diese Annahme mußte fallen gelassen werden, wie die unten folgenden Versuche zeigen werden.

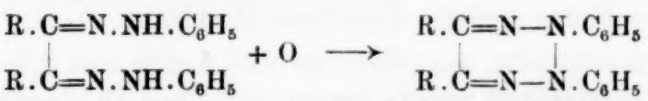
[1]) Ber. 21, 3485 (1888).

Der rote Körper zeigte Salpetriger Säure gegenüber ein überraschendes Verhalten: Bei dem Versuche, diesen roten Hydrazinoazokörper zu diazotieren, spaltete sich ein Molekül Anilin in Form der Diazoniumverbindung ab, und zu gleicher Zeit schied sich ein schwer löslicher, farbloser Körper aus, der fast gegen alle chemischen Reagenzien indifferent war. Dieser weiße Körper mußte seinem ganzen Verhalten nach als ein Phenylpseudoazimid angesehen werden, und die Analyse ergab ziemlich gut dazu stimmende Werte.

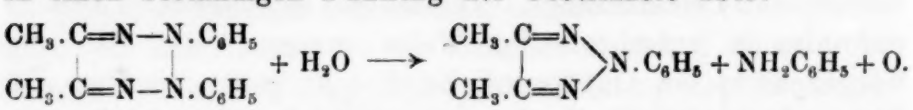


Die Bildung dieser ψ-Azimidoverbindung[1]) läßt die Annahme als richtige erscheinen, daß im roten Körper nicht zwei Azogruppen, sondern eine Hydrazino- und eine Azogruppe vorhanden ist.

Den ψ-Aziminoverbindungen ähnliche Körper hat v. Pechmann[2]) gefunden. Er machte die Beobachtung, daß die sogenannten Osazone leicht unter Austritt von 2 Wasserstoffatomen oxydiert werden können:



Setzt man die so entstehenden ringförmigen Verbindungen (Osotetrazone) der Einwirkung von verdünnten Mineralsäuren aus, so spalten sie einen Anilinrest ab, und der Sechsring geht in einen beständigen Fünfring der Osotriazole über:



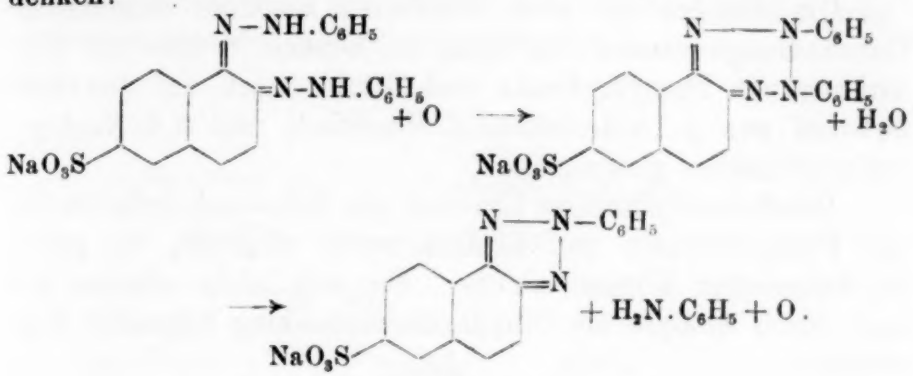
Der hierbei entstehende Sauerstoff entweicht jedoch nicht, sondern oxydiert einen Teil des Materials, wodurch unter Harzbildung Verringerung der Ausbeute erfolgt.

---

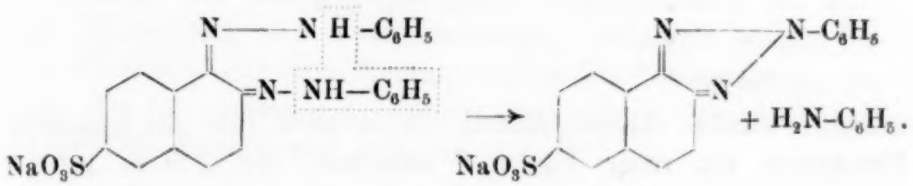
[1]) Über Azimidoverbindungen s. Näheres A. W. Hofmann, Ann. Chem. **115**, 249 (1860); Grieß, Ber. **15**, 1878 (1885); Kekulé, Lehrbuch II, 739 u. Ber. **9**, 221 (1876); Zincke, Ann. Chem. **240**, 110 (1887); **249**, 350 (1888); **255**, 339 (1889); **291**, 313 (1896); Ber. **18**, 3132 (1885).

[2]) Ber. **21**, 2753 (1888).

Die Bildung des oben erwähnten farblosen Körpers könnte man sich also auch analog der Pechmannschen Reaktion denken:

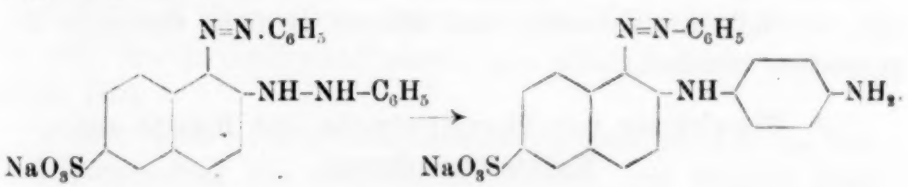


Summarisch lassen sich die beiden Vorgänge zusammenfassen durch das Schema:



Die Annahme bezüglich der Analogie mit der von Pechmann beobachteten Reaktion fand eine weitere Stütze darin, daß der rote Körper auch durch andere Oxydationsmittel gespalten werden konnte.

Beim Stehenlassen des roten Hydrazoazokörpers mit konzentrierter Salzsäure findet anscheinend eine p-Semidinumlagerung statt:

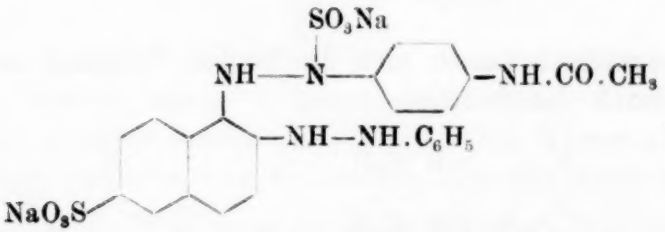


Die dabei entstehende violette Farbstoffsäure ist in Wasser nahezu unlöslich. Die Umlagerung verläuft fast quantitativ; nur zu einem ganz geringen Teil schien eine Spaltung des Farbstoffmoleküls eingetreten zu sein, denn beim Alkalischkochen des Filtrats vom violetten Körper waren nur Spuren von Anilin nachzuweisen.

2. Einwirkung von Phenylhydrazin und Bisulfit auf den Farbstoff aus p-Aminoacetanilid + Brönner-Säure.

Um die bei der oben erwähnten Reaktion eingetretene Umwandlung genauer verfolgen zu können, wurde die Einwirkung von Phenylhydrazin und Bisulfit auch auf den Azofarbstoff aus p-Aminoacetanilid (diazotiert) und 2,6-Naphtylaminsulfonsäure ausgedehnt.

Durch mehrstündiges Erhitzen des Brönnersäurefarbstoffes mit Phenylhydrazin und Bisulfit wurde ebenfalls ein gelber krystallinischer Körper erhalten, der sich leicht reinigen ließ und durch Analyse als Dihydrazinoverbindung folgender Konstitution:



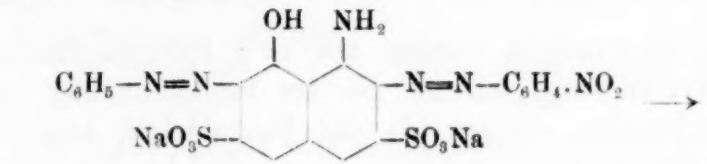
erkannt wurde. Durch Alkali wurde auch hier bei gelindem Erwärmen ein roter Farbstoff erhalten. Im Filtrat konnte Schweflige Säure nachgewiesen werden, was auf die Abspaltung von Bisulfit aus einer Hydrazin-N-sulfonsäure schließen läßt. Der rote Farbstoff, der demnach als Hydrazinoazokörper anzusehen ist, war jedoch eine Mischung von verseiftem und unverseiftem Farbstoff. Um die Acetylgruppe vollständig zu verseifen und dadurch ein einheitliches Produkt zu erhalten, wäre längeres alkalisches Kochen erforderlich gewesen. Es trat aber hierbei eine allmähliche Zersetzung des Farbstoffes ein, so daß die Versuche aus diesem Grunde vorläufig abgebrochen wurden.

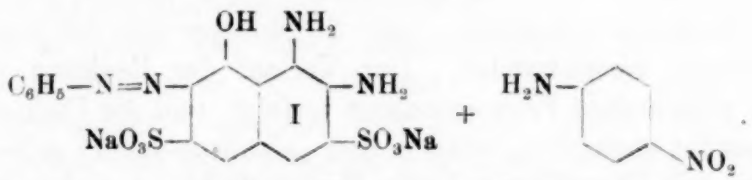
3. Einwirkung von Phenylhydrazin und Bisulfit auf Naphtolblauschwarz.

Im Anschluß an die vorhergehenden Untersuchungen wurden noch Versuche über das Verhalten des Naphtolblauschwarz gegenüber Phenylhydrazin und Bisulfit ausgeführt, behufs Aufklärung der hierüber von Bucherer und Sonnenburg[1]) mitgeteilten Beobachtungen.

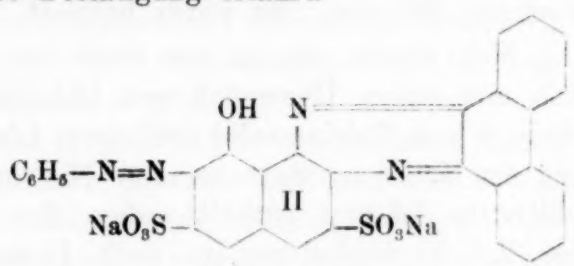
[1]) Dies. Journ. [2] 81, 17 f. und 45 f. (1910).

Die früher von ihnen erhaltenen Analysenzahlen lassen sich in Einklang bringen mit der Formel eines Diaminooxymonoazofarbstoffes (I), der einfach durch teilweise Spaltung des Disazofarbstoffes gemäß folgendem Schema enstanden sein könnte:





Und in der Tat ließ sich das Spaltprodukt, das auch ohne Mitwirkung des Phenylhydrazins, lediglich mittels Bisulfit erhältlich ist, mit Phenanthrenchinon kondensieren, wodurch die angenommene Konstitution als o-Diaminokörper eine gewisse Bestätigung erfährt.



Das Kondensationsprodukt (II) des o-Diaminooxymonoazofarbstoffes mit Phenanthrenchinon ist ein braunroter Farbstoff, der sich durch Umkrystallisieren aus Alkohol leicht rein erhalten läßt.

Neben dem o-Diaminooxymonoazofarbstoff konnte aus dem Reaktionsprodukt des Naphtolblauschwarz mit Bisulfit noch das p-Nitranilin als solches isoliert und durch seine Krystallform und seinen Schmelzpunkt einwandfrei erkannt werden.

B. Experimenteller Teil.

1. Kondensation der 2,8-Naphtolsulfonsäure mit Phenylhydrazin und Bisulfit.

28 g Croceïnsäure wurden mit 12 g Phenylhydrazin und 200 g Bisulfitlösung von 36° Bé am Rückflußkühler erhitzt. Nach 10 Stunden wurden, da mit Benzaldehyd kein freies Phenylhydrazin mehr nachgewiesen werden konnte, noch 2 g Phenylhydrazin zugegeben; nach 26 Std. war alle 2,8-Naphtolsulfonsäure verschwunden. Der Verlauf der Reaktion wurde durch mehrmalige Probeentnahme verfolgt, und die Umkochung als beendet angesehen, wenn in den „alkalisch-sauer" gekochten Proben mit Diazolösung keine Farbstoffbildung mehr eintrat. Aus der Reaktionsflüssigkeit schied sich beim Erkalten ein schwach gelblicher Körper ab, der jedoch zum weitaus größten Teile aus Phenylhydrazin-N-sulfonsäure bestand.

Das Volumen der Reaktionsflüssigkeit betrug nach beendeter Umkochung 250 ccm. Es wurde halbiert.

Teil 1 ($^1/_{20}$ Mol.) wurde, um ihn vom Sulfit frei zu machen, mit Ammoniak und einem Überschuß von Chlorcalcium versetzt. Die alsdann vom Calciumsulfit abfiltrierte Lösung wurde zur Entfernung des Kalks mit Soda versetzt Die vom Calciumcarbonat abfiltrierte Lösung enthält außer den Reaktionsprodukten der 2,8-Naphtolsulfonsäure noch Phenylhydrazin-N-sulfonsäure. Um diesen Körper zu zerstören, wurde längere Zeit stark alkalisch gekocht und alsdann, um die Zersetzungsprodukte neben dem eventuell noch überschüssigen freien Phenylhydrazin zu entfernen, mit Wasserdampf destilliert. Die stark alkalische Lösung wurde neutralisiert und zur Trockne eingedampft. Aus der Trockensubstanz wurde durch Extrahieren mit 80%igem Alkohol ein weißer, in schönen langen Nädelchen krystallisierender Körper erhalten, der nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol analysiert wurde. Beim Sauerkochen spaltete dieser Körper neben Schwefliger Säure eine ölige Substanz ab, die beim Erkalten erstarrte, aus Alkohol sich umkrystallisieren ließ und durch ihren Schmelzpunkt als Pheno-2,1-naphtocarbazol erkannt wurde.

Die Analyse des weißen, in Nädelchen krystallisierenden Körpers ergab folgende Werte:

I. 0,3055 g gaben 0,0995 g Na_2SO_4.
II. 0,2820 g „ 0,0938 g Na_2SO_4.
0,1483 g „ 0,1640 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{16}H_9N(SO_3Na)_2$ (Mol. 421):		Gefunden: I.	II.
Na	10,92	10,35	10,79 %
S	15,2	14,95	— „ .

Der weiße Körper war demnach als N,8-Disulfonsäure des Pheno-2,1-naphtocarbazols anzusehen.

Der zweite Teil des Reaktionsgemisches wurde nochmals halbiert und zwar in T 2′ und T 2″. T 2′ wurde stark „alkalisch-sauer“ gekocht und schied hierbei einen öligen Körper ab, der beim Erkalten größtenteils erstarrte. Derselbe wurde in Alkohol gelöst und mit Wasser wieder gefällt. Man erhielt sodann 5 g eines ziemlich weißen, bei 132° schmelzenden Körpers, der alle Reaktionen, u. a. mit konzentrierter Schwefelsäure und verdünnter Salpetersäure, des Pheno-2,1-naphtocarbazols zeigte. Um ihn genauer zu identifizieren, wurde sein Acetylprodukt hergestellt. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurde das Acetylcarbazol in schönen krystallinischen Blättchen erhalten, die den von Schöpff und auch von Bucherer und Seyde angegebenen Schmp. 149° zeigten. Mit Pikrinsäure gab das Carbazol ein aus Benzol in roten Nadeln krystallisierendes Pikrat, welches jedoch trotz wiederholten Umkrystallisierens aus Benzol keinen scharfen Schmelzpunkt gab; auch war in der Literatur keine Angabe hierüber zu finden.

Zur Kontrolle und behufs Bestimmung der Ausbeute wurde T 2″ (= $^1/_{40}$ Mol. Ausgangssäure) stark sauer gekocht und schied hierbei ebenfalls 5,3 g Rohcarbazol aus; das Rohprodukt wurde, um es von den anhaftenden harzigen Substanzen zu befreien, mit Sodalösung ausgekocht nnd gab 4,6 g gereinigtes Produkt. Dies entspricht aber einer Ausbeute von etwa 85 %.

2. Kondensation der 1,7-Naphtylaminsulfonsäure mit Phenylhydrazin und Bisulfit.

$^1/_5$ Mol. (50 g) 1,7-Naphtylaminsulfonsäure wurden mit 24 g Phenylhydrazin und 250 ccm Bisulfit 36° Bé umgekocht.

Nach 26-stündigem Erhitzen war immer noch diazotierbare Substanz vorhanden. (Das bei der Diazotierungsprobe störende Phenylhydrazin, das im Reaktionsgemisch als Phenylhydrazin-N-sulfonsäure oder eventuell als freies Phenylhydrazin vorhanden war, wurde selbstverständlich vorher entfernt). Es wurde demnach noch 5 Stunden weiter am Rückflußkühler erhitzt. Aber auch dann war noch diazotierbare Substanz im Reaktionsgemisch nachzuweisen. Der beim Diazotieren und nachherigen Kuppeln mit R-Salz entstandene Farbstoff war aber wesentlich verschieden von dem R-Salz-Farbstoff der 1,7-Naphtylaminsulfonsäure. Beim Umkochen mußte also wohl infolge Umlagerung ein neuer Aminokörper entstanden sein.

Das beim Erkalten sich ausscheidende Reaktionsprodukt wurde mit verdünnter Kochsalzlösung ausgewaschen. Es enthielt jedoch auch dann noch erhebliche Mengen von Phenylhydrazin-N-sulfonsäure.

Ein Teil des Reaktionsproduktes wurde nunmehr stark sauer gekocht, bis alle Schweflige Säure vertrieben war. Es schied sich dann eine sehr schwer lösliche, in feinen Nädelchen krystallisierende Carbazolsulfonsäure aus. Ihr Natriumsalz war ebenfalls schwer löslich; durch verdünnte Kochsalzlösung konnte es fast vollständig aus seiner Lösung ausgeschieden werden.

Eine Analyse des Natriumsalzes ergab folgenden Wert:

0,2918 g gaben 10,7 ccm N bei 22° und 760 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{10}NSO_3Na$ (Mol 319):	Gefunden:
N 4,38	4,13 %.

Wurde das Reaktionsprodukt, statt es sauer zu kochen, mit starkem Alkali erhitzt, so trat Bildung eines Azokörpers ein. Durchleiten von Luft durch die alkalische Lösung beschleunigt die Farbstoffbildung. Seiner Löslichkeit und seinen sonstigen Eigenschaften zufolge konnte es sich nur um die 1-Benzolazonaphtalin-7-sulfonsäure handeln. Ihr Na-Salz schied sich in Form gelber Kryställchen (feine, gelbe Blättchen) ab, die sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren ließen. In konzentrierter Schwefelsäure lösten sie sich mit karminroter Farbe. In heißem Wasser sind sie leicht löslich, in kaltem Wasser dagegen schwer.

Die aus verdünntem Alkohol umkrystallisierte Substanz wurde analysiert. Die Menge der vorhandenen Substanz war sehr gering, so daß nur eine Stickstoffbestimmung ausgeführt werden konnte.

0,1276 g gaben 9,3 ccm N bei 25° und 759 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{11}N_2SO_3Na$ (Mol. 334):		Gefunden:
N	8,38	8,08 % .

3. Kondensation der 2-Amino-8-naphtol-6-sulfonsäure mit Phenylhydrazin und Bisulfit.

Die zur Umkochung benutzte 2-Amino-8-naphtol-6-sulfonsäure (γ-Säure) wurde zwecks Reinigung in Alkali gelöst und mit Eisessig wieder ausgefällt.

20 g der so gereinigten γ-Säure wurden mit 12 g Phenylhydrazin und 200 ccm Bisulfit am Rückflußkühler erhitzt. Da nach 7-stündigem Umkochen kein freies Phenylhydrazin mit Benzaldehyd mehr nachzuweisen, wohl aber noch Ausgangsmaterial vorhanden war, wurden noch 2 g Phenylhydrazin zugesetzt.

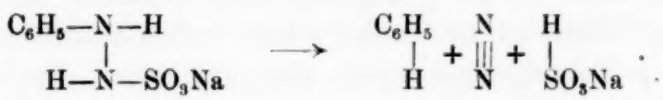
Nach weiterem 5-stündigem Kochen ergab eine Probe, „alkalisch-sauer" aufgearbeitet, in mineralsaurer Lösung diazotiert und mit R-Salz gekuppelt, eine schwach bordeauxrote Färbung. Eine zweite Probe wurde sodaalkalisch mit diazotiertem p-Toluidin gekuppelt und gab einen Farbstoff von korinthfarbigem Ton, der vom entsprechenden γ-Säurefarbstoff wesentlich abwich, denn er war bedeutend blaustichiger. Es war somit keine oder nur wenig γ-Säure im Reaktionsgemisch vorhanden, und die Umkochung konnte abgebrochen werden.

Die Reaktionsflüssigkeit, die grün fluoreszierte, wurde stark alkalisch und alsdann sauer (Congo) gekocht.

Die Reaktionsflüssigkeit enthielt nunmehr nur „Carbazol-γ-säure", die auffälligerweise, im Gegensatz zur γ-Säure und der ihr nahestehenden Phenyl-γ-säure, von der sie sich nur durch einen Mindergehalt von 2 H-Atomen unterscheidet, in Wasser sehr leicht löslich ist und sich daher in fester Form weder als freie Säure, noch als Natriumsalz gewinnen ließ. Beim Eindampfen der neutralen Flüssigkeit konnte nur eine dunkle, harzige Masse erhalten werden.

Die Versuche, die „Carbazol-γ-säure", nach ihrer Veresterung mit Toluolsulfochlorid, als Toluidin- oder als Benzidinsalz zu gewinnen, führten zu einem negativen Resultat. Demzufolge wurde ein Azofarbstoff der „Carbazol-γ-säure" hergestellt, indem die sodaalkalische Lösung der „Carbazol-γ-säure" mit diazotiertem p-Toluidin gekuppelt wurde; der Farbstoff war ziemlich leicht löslich und wurde mit Kochsalz ausgefällt.

Ein zweiter Ansatz ($^1/_{10}$ Mol.) hatte nach beendetem Umkochen 3 g einer schwach gelbgrau gefärbten Masse abgeschieden, Diese zeigte mit konzentrierter Schwefelsäure und verdünnter Salpetersäure die charakteristische grüne Carbazolfärbung und ist deshalb wohl als ein Carbazolderivat der γ-Säure anzusprechen; es konnte aber von der ihr beigemischten Phenylhydrazin-N-sulfonsäure nicht getrennt werden. Das Filtrat dieses Ansatzes wurde durch Chlorcalcium vom Sulfit befreit und alsdann stark alkalisch gekocht, bis die Phenylhydrazin-N-sulfonsäure vollständig zerstört war. Beim hierauf folgenden Sauerkochen war wieder Schweflige Säure festzustellen. Das Auftreten derselben dürfte zum Teil wohl auf Abspaltung der N-Sulfogruppe eines im Reaktionsgemisch vorhanden gewesenen γ-Säurederivates, zu einem anderen Teil aber auf Zersetzung von Phenylhydrazin-N-sulfonsäure zurückzuführen sein:



4. Kondensation der Säure mit p-Tolylhydrazin und Bisulfit.

25 g γ-Säure, 12,5 g p-Tolylhydrazin und 200 ccm Bisulfit wurden analog der vorhergehenden Kondensation längere Zeit am Rückflußkühler erhitzt. Nach 25-stündigem Umkochen war die Reaktion als beendet anzusehen.

Die Reaktionsflüssigkeit wurde, da es nicht gelang, eine Carbazol-N-sulfonsäure zu isolieren, „alkalisch-sauer" aufgearbeitet. Die durch die Kondensation entstandene Carbazolsäure wurde in Form des entsprechenden Toluidinazofarbstoffes gewonnen, nachdem alle Versuche, sie als solche oder als Salz zu erhalten, infolge ihrer großen Löslichkeit fehlgeschlagen waren.

Der p-Toluidinazofarbstoff der Tolu-8-oxy-2,1-naphtocarbazol-6-sulfonsäure war schwerer löslich als der entsprechende Farbstoff der Pheno-8-oxy-2,1-naphtocarbazol-6-sulfonsäure; auch war er etwas blaustichiger.

Auf Baumwolle ziehen die Farbstoffe der Säure schlechter als die entsprechenden Toluidinazofarbstoffe der „Carbazol-J-Säure".

5. Kondensation der 2-Amino-5-naphtol-7-sulfonsäure (J-Säure).

48 g ($^1/_5$ Mol.) J-Säure wurden mit 24 g Phenylhydrazin und 400 g Bisulfitlösung von 36° Bé 17 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Es war dann kein freies Phenylhydrazin mehr nachzuweisen, aber noch Ausgangssäure vorhanden. Es wurde deshalb, nach Zufügung von noch 2 g Phenylhydrazin, weitere 5 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Eine dem Reaktionsgemisch entnommene Probe wurde „alkalisch-sauer" aufgearbeitet, und es zeigte sich, daß keine diazotierbare Substanz, also keine J-Säure, mehr in dem Gemisch vorhanden war. Durch Aussalzen einer Probe konnte aus dem Reaktionsgemisch kein festes Produkt erhalten werden. Das Volumen der Reaktionsflüssigkeit war 400 ccm.

200 ccm wurden in der auf S. 298 geschilderten Weise von Sulfit befreit. Im Reaktionsgemisch war nunmehr die „Carbazol-N-sulfonsäure", die „Carbazol-J-säure" und die Phenylhydrazin-N-sulfonsäure. Beim „Alkalischsauerkochen" trat nochmals Schweflige Säure auf.[1]) Die demzufolge im Reaktionsgemisch vermutete Carbazol-N-sulfonsäure konnte jedoch wegen ihrer großen Leichtlöslichkeit nicht isoliert werden. Die Flüssigkeit enthält nur noch „Carbazol-J-säure".

Um die Ausbeute zu bestimmen, wurden 50 ccm der Reaktionsflüssigkeit „alkalisch-sauer" aufgearbeitet. Das Volumen wurde alsdann auf 100 ccm gebracht und 25 ccm hiervon mit $^1/_{10}$-n. Diazolösung titriert.

Mittelwerte aus drei Titrationen:

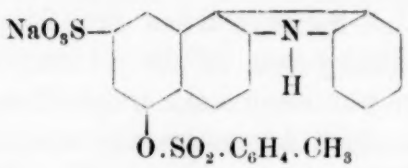
25 ccm = $^1/_{160}$ Mol. = 6,25 ccm Reaktionsflüssigkeit erforderten 56,5 ccm $^1/_{10}$-n. Diazolösung;

also beträgt die Ausbeute an Carbazol-J-säure 90,4 %.

[1]) Vgl. auch S. 298.

Diese „Carbazol-J-säure" war jedoch sehr leicht löslich; auch durch Aussalzen konnte sie nicht in fester Form erhalten werden. Durch Eindampfen der sodaalkalischen Lösung wurde nur eine dunkle zähe Masse erhalten, die sich durch keinerlei Agenzien in eine krystallinische Form überführen ließ.

Eine gewisse Reinigung der sodaalkalischen Lösung wurde erreicht durch p-Toluolsulfochlorid. Der Ester aus „Carbazol-J-säure" und p-Toluolsulfochlorid bildet sich in sodaalkalischer Lösung leicht und scheidet sich als dunkel gefärbtes Harz ab.



Beim Behandeln des Esters aus „Carbazol-J-säure" und Toluolsulfochlorid, der infolge seiner Sulfogruppe ätherunlöslich ist, mit Äther konnten verschiedene Verunreinigungen entfernt werden. Beim Kochen des Esters mit verdünntem Alkali spaltete dieser sich leicht in seine Komponenten. Die auf diese Weise gereinigte Lösung der „Carbazol-J-säure" wurde weiter verarbeitet.

Der p-Toluidinazofarbstoff war leicht durch Kuppeln der sodaalkalischen Lösung mit diazotiertem p-Toluidin zu erhalten. Er war ziemlich schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich und wurde durch Umkrystallisieren aus Eisessig in schönen krystallinischen, grünlich glänzenden Nadeln erhalten. Auf Baumwolle ausgefärbt gibt dieser Farbstoff ein helleuchtendes Rot, das gegen verdünnte Essigsäure unempfindlich ist, durch verdünnte Mineralsäure jedoch etwas blaustichiger wird.

Der aus Eisessig umkrystallisierte Farbstoff war analysenrein. Er wurde, um allen ihm anhaftenden Eisessig zu entfernen, mehrere Tage über Kalk stehen gelassen und alsdann einige Stunden auf 120° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. Die Analyse ergab folgende Werte:

I. 0,1230 g gaben 10,4 ccm N bei 19° und 756 mm.
II. 0,1785 g „ 14,2 ccm N bei 19° und 767 mm.
0,1383 g „ 0,0682 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{23}H_{15}OHN_3SO_3Na$ (Mol. 453):		Gefunden: I.	II.
N	9,27	9,60	9,20 %
S	7,06	6,77	— „ .

Außer diesem p-Toluidinazofarbstoff der „Carbazol-J-säure“ wurde noch ihr p-Toluidinsalz hergestellt. Zu der schwach sodaalkalischen Lösung der „Carbazol-J-säure“ wurde fraktionsweise die äquivalente Menge von salzsaurem Toluidin zugegeben. Anfangs fiel eine schwärzlich harzige Masse aus. Von dieser wurde abfiltriert. Dem klaren Filtrat wurde weiter Toluidinchlorhydrat zugegeben, und nunmehr schied sich ein krystallinischer Niederschlag aus. Es waren fast ausschließlich kleine gelblichgrüne Nädelchen, die sich jedoch nicht umkrystallisieren ließen und deshalb nicht zur Analyse gebracht wurden.

6. Umkochung und Kondensation der 1-Amino-5-naphtol-7-sulfonsäure (M-Säure).

a) Die 1,5-Aminonaphtol-7-sulfonsäure wurde zunächst nur mit Bisulfit umgekocht.

$^1/_{10}$ Mol. M-Säure (27 g) wurden mit 250 g Bisulfit am Rückflußkühler erhitzt. Nach 23 Stunden war die Reaktion beendet, denn es ließ sich keine diazotierbare Substanz mehr nachweisen. Es wurde nunmehr stark alkalisch gekocht und hierauf mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und erhitzt, bis keine Schweflige Säure mehr entwich. Beim Erkalten schied sich die durch das Umkochen entstandene „Dioxy-M-säure“ als grauweiße Masse ab. Ihr Natriumsalz war leicht löslich.

Diese „Dioxy-M-säure“ gab mit Essigsäureanhydrid eine schwer lösliche Acetylverbindung, die in schönen, langen Nädelchen krystallisierte. Eine nähere Untersuchung dieser Acetylverbindung war nicht möglich, da dieselbe beim Umkrystallisieren sehr leicht verseift wurde.

Mit diazotiertem p-Toluidin gab die „Dioxy-M-säure“ einen blaustichigen roten Azofarbstoff, der in Wasser ziemlich schwer löslich war.

b) Um die M-Säure mit Phenylhydrazin und Bisulfit zu kondensieren, wurden 58 g M-Säure ($^1/_5$ Mol.) mit 22 g Phenylhydrazin und 350 ccm Bisulfit 23 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Beim Erkalten hatten sich aus der Reaktionsmasse 50 g eines krystallinischen Rohproduktes in kleinen Nädelchen ausgeschieden, das nicht mehr diazotierbar war. Aus ver-

dünnter Natriumacetatlösung konnte es leicht in schönen opalisierenden Blättchen erhalten werden. Es war das Natriumsalz der „Carbazol-M-säure". Eine Analyse ergab folgende Werte:

0,2803 g gaben 10,5 ccm N bei 22° und 753 mm.

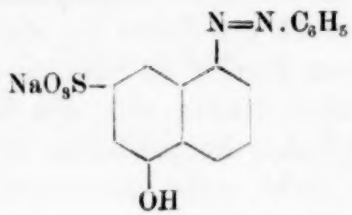
Berechnet für $C_{16}H_{10}NOSO_3Na$ (Mol. 335):		Gefunden:
N	4,18	4,18 %.

Die sodaalkalische Lösung des Natriumsalzes der „Carbazol-M-säure", die blauviolette Fluorescenz zeigte, wurde mit Essigsäureanhydrid versetzt. Es schied sich fast sofort das Acetylprodukt, das mit diazotiertem p-Toluidin keine Kupplung mehr gab, in Form von langen, verfilzten Nädelchen aus, die sich jedoch äußerst leicht wieder verseiften.

Mit diazotiertem p-Toluidin gab die „Carbazol-M-säure", in sodaalkalischer Lösung gekuppelt, einen schwer löslichen, rotvioletten Farbstoff. Beim Kuppeln mit Benzidin (tetrazot.) wurde ein schwarzblauer, sehr schwer löslicher Farbstoff erhalten.

Ein zweiter Ansatz von M-Säure ($^1/_{10}$ Mol.) gab 20 g Reaktionsprodukt, das mit Kochsalzlösung gut ausgewaschen und so vom Sulfit wohl vollständig befreit wurde. Beim Sauerkochen dieses Reaktionsproduktes entwich gleichwohl Schweflige Säure, und es schied sich die „Carbazol-M-säure" aus. Es dürfte demnach neben der „Carbazol-M-säure" auch die entsprechende Carbazol-N-sulfonsäure im Reaktionsgemisch vorhanden gewesen sein.

Das Filtrat von der sauer gekochten Ausscheidung wurde alkalisch gekocht. Hierbei trat alsbald Azofarbstoffbildung auf, die durch den Luftsauerstoff wesentlich beschleunigt wurde. Da der Azokörper sehr leicht löslich war, konnte er nicht in fester Form gewonnen werden. Es ist ihm aber wohl folgende Konstitution zuzuschreiben:

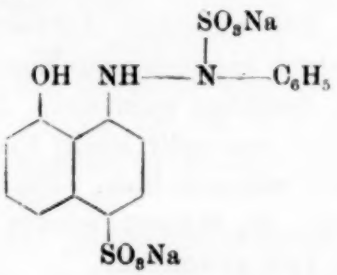


Mit Benzoylchlorid wurde dieser Azofarbstoff nach Schotten-Baumann benzoyliert. Das Benzoylprodukt war von brauner Farbe und lieferte beim Erhitzen mit Alkali den Azofarbstoff zurück.

7. Kondensation der 1,8-Aminonaphtol-4-sulfonsäure (S-Säure).

30 g 1,8-Aminonaphtol-4-sulfonsäure wurden mit 12 g Phenylhydrazin und 250 g Bisulfit am Rückflußkühler umgekocht. Da bereits nach 6-stündigem Erhitzen freies Phenylhydrazin mit Benzaldehyd nicht mehr nachzuweisen war, wurden noch 2 g Phenylhydrazin zugegeben. Nach 25-stündigem Erhitzen zeigten die üblichen Proben die Beendigung der Reaktion an. Beim Erkalten der Reaktionsflüssigkeit hatte sich kein Niederschlag ausgeschieden. Auch durch Aussalzen war keine Ausscheidung zu bewirken.

Die Reaktionsflüssigkeit wurde nunmehr mit wenig konzentrierter Salzsäure versetzt, aber nicht bis zur kongosauren Reaktion. Es wurde dadurch die Ausscheidung eines hellgelb gefärbten Körpers bewirkt, der abfiltriert und mit Kochsalzlösung gut ausgewaschen wurde. Er ist wahrscheinlich als die Hydrazino-N-sulfonsäure



anzusehen.

Es gelang jedoch nicht, diese Diarylhydrazin-N-sulfonsäure in analysenreine Form zu bringen. Mit Alkali ging sie in einen Azokörper über, der sich beim Neutralisieren der alkalischen Lösung in roten Nädelchen ausschied. Im Filtrat des Azokörpers wurde durch Ansäuern Schweflige Säure entwickelt, ein Beweis dafür, daß im gelben Hydrazokörper eine N-Sulfogruppe enthalten ist.[1])

[1]) Vgl. S. 298.

Der rote Azokörper konnte durch Umkrystallisieren aus verdünnter Sodalösung leicht rein erhalten werden. Die Analyse ergab folgende Werte:

0,1423 g gaben 10,5 ccm N bei 23° und 746 mm.
0,1625 g „ 0,1115 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{16}H_{11}N_2OSO_3Na$ (Mol. 334):		Gefunden:
N	8,3	8,12 %
S	9,58	9,42 „ .

Dies Ergebnis ist von Interesse auch deshalb, weil aus ihm hervorgeht, daß die Reaktion sich nur an der Aminogruppe der „S-Säure" vollzieht, während die Hydroxylgruppe in 8-Stellung unverändert bleibt.

8. Umkochung und Kondensation der 1,8-Aminonaphtol-4,6-disulfonsäure (K-Säure).

a) 38 g K-Säure wurden mit 300 g Bisulfit 20 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt. Es konnte dann keine diazotierbare Substanz mehr nachgewiesen werden. Die Umkochung war also eine vollständige. Durch „Alkalisch-sauerkochen" wurde die „Dioxy-K-säure" in guter Ausbeute als grauweiße Masse gewonnen. Nach D.R.P. Nr. 80741 kann man diese „Dioxy-K-säure" auch durch Erhitzen der 1,8-Aminonaphtol-4,6-disulfonsäure mit wäßrigen Alkalien auf 220° erhalten. Die in diesem Patent angegebenen Eigenschaften der „Dioxy-K-säure" wurden bestätigt gefunden. Das saure Natriumsalz der „Dioxy-K-säure" war sehr leicht löslich. Die Lösung desselben fluorescierte schwach blau. Mit diazotiertem p-Toluidin wurde ein schöner, in Wasser schwer löslicher Azofarbstoff von carminrotem Ton gewonnen.

Durch langes Kochen der „Dioxy-K-säure" mit konzentrierter Salzsäure konnte die in 4-Stellung sitzende Sulfogruppe abgespalten werden, wodurch man die 1,8-Dioxynaphtalin-3(= 6)-sulfonsäure erhält. Auch diese 1,8-Dioxy-3(= 6)-sulfonsäure ist schon bekannt.[1]) Sie ist durch Erhitzen der 1,8-Aminonaphtol-3-sulfonsäure mit Alkalien bei 220—250° dargestellt worden, oder laut D.R.P. Nr. 82422 durch Verschmelzen der 1-Oxynaphtalin-3(oder 6),8-disulfonsäure mit Al-

[1]) Täuber-Norman, Nr. 208.

kalien bei 160—210°. Die in der Literatur angegebenen Eigenschaften (Löslichkeit des Natriumsalzes, Fluorescenzerscheinung und das Verhalten gegen Chlorkalk und Eisenchlorid) wurden gleichfalls im vorliegenden Falle bestätigt gefunden.

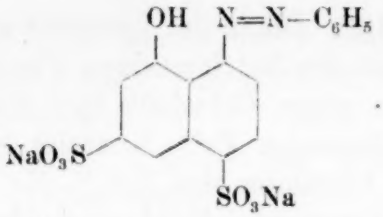
Analog dem Verfahren des D.R.P. Nr. 77552 wurde aus dem oben erwähnten sauren Natriumsalz der „Dioxy-K-säure" durch Oxydation mit Kaliumbichromat auf der Wollfaser ein Farbstoff erzeugt, der dem auf gleiche Weise aus der Chromotropsäure (1,8-Dioxynaphtalin-3,6-disulfonsäure) erzeugten Farbstoff ähnlich war.

8 g Wolle wurden in einem Bade von 300 ccm Wasser, 0,4 g „Dioxy-K-säure", 0,8 g Glaubersalz und 0,3 g Schwefelsäure von 66° Bé $^3/_4$ Stunden lang gekocht. Dann wurden 0,2 g Kaliumbichromat, in etwa 200 ccm Wasser gelöst, der ersten Lösung zugefügt und $^3/_4$ Stunden weiter gekocht. Auf diese Weise wurde ein echter Wollfarbstoff von brauner Farbe erhalten, etwas gelbstichiger als der aus der Chromotropsäure dargestellte Farbstoff.

b) 38 g K-Säure wurden mit 12 g Phenylhydrazin und 250 ccm Bisulfit 20 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Da jedoch noch K-Säure im Reaktionsprodukt vorhanden war, wurden noch 2 g Phenylhydrazin zugesetzt. Nach weiterem 5-stündigen Erhitzen war dann keine Ausgangssäure mehr vorhanden, obwohl sich noch diazotierbare Substanz nachweisen ließ. Diese diazotierbare Substanz aber gab mit R-Salz einen wesentlich anderen Farbstoff als die K-Säure. Es muß also auch hier bei der Kondensation durch Umlagerung ein neuer Aminokörper entstanden sein.

Beim Erkalten der Reaktionsflüssigkeit schied sich kein Reaktionsprodukt aus, auch nicht auf Zusatz von Kochsalz. Ein Teil der Reaktionsflüssigkeit wurde alkalisch gekocht. Es trat hierbei Azofarbstoffbildung auf, die wesentlich gefördert wurde, wenn man durch die Reaktionsflüssigkeit einen schwachen Luftstrom durchleitete. Der beim alkalischen Kochen entstandene Azofarbstoff war sehr leicht löslich. Auch das nach Schotten-Baumann dargestellte Benzoylprodukt konnte infolge seiner Leichtlöslichkeit nur schwer isoliert werden.

Dem durch Alkalischkochen gebildeten Azokörper ist wohl die folgende Konstitution zuzuschreiben:

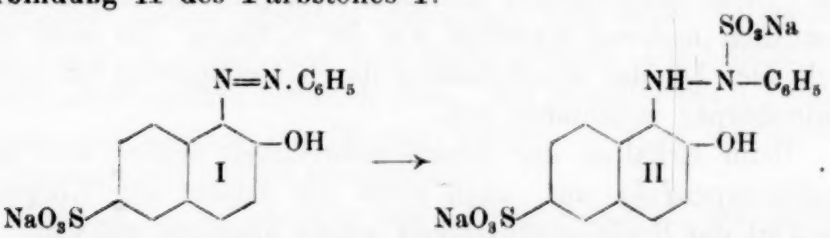


Ein zweiter Teil der ursprünglichen Reaktionsflüssigkeit wurde stark sauer gekocht, bis keine Schwefligsäure mehr entwich. Beim hierauffolgenden Alkalischkochen wurde auch hier Azofarbstoff gebildet. Beim Ansäuern trat nochmals Schweflige Säure auf. Dies läßt wohl darauf schließen, daß im Reaktionsgemisch eine Diarylhydrazin-N-sulfonsäure vorhanden gewesen ist. Ein Carbazolderivat ließ sich auch hier, wie bei der 1,8,4-Säure, nicht nachweisen.

9. Einwirkung von Phenylhydrazin und Bisulfit auf Azofarbstoffe.

Zur Untersuchung gelangte zunächst der aus Schäffersalz und diazotiertem Anilin dargestellte Azofarbstoff, der als Croceïnorange B im Handel ist.

Eine Probe dieses Farbstoffes wurde zunächst mit Bisulfit auf dem Wasserbade erwärmt. Schon nach kurzer Zeit trat Lösung und fast gleichzeitig Ausscheidung gelber, krystallinischer Nädelchen ein. Es war dies wahrscheinlich die Bisulfitverbindung II des Farbstoffes I:



Nunmehr wurden 20 g Farbstoff mit 7 g Phenylhydrazin und 150 ccm Bisulfit kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Es trat ebenfalls bald Lösung und nach kurzer Zeit Ausscheidung eines gelben, krystallinischen Niederschlages ein. Dieser gelbe Körper lieferte jedoch, im Gegensatz zu obigem Anlagerungsprodukt, mit verdünntem Alkali nicht den Ausgangsfarbstoff zurück. Aus verdünntem Alkohol wurde dieser gelbe Körper mehrfach umkrystallisiert; er konnte hierdurch

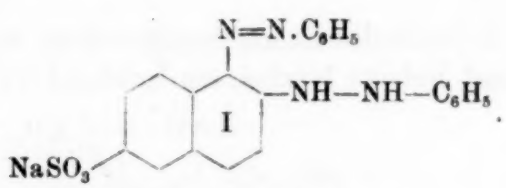
jedoch nicht phenylhydrazinfrei erhalten werden. Das Phenylhydrazin wurde deshalb aus der schwach acetatisch-wäßrigen Lösung als Benzylidenhydrazon gefällt. Dieses wurde abfiltriert, der gelbe Farbstoff aus verdünntem Alkohol mehrmals umkrystallisiert und dadurch in Form gelber Nädelchen gewonnen. Aus der Menge des Benzylidenhydrazons mußte geschlossen werden, daß das Phenylhydrazin kein mechanisch anhaftendes war, sondern daß teilweise ein Phenylhydrazinsalz des gelben Farbstoffes vorgelegen hatte. Bei dieser Annahme stimmen alsdann die von Bucherer und Sonnenburg angegebenen Analysenwerte des gelben Körpers.

Unsere Analysen ergaben folgende Werte:

0,2269 g gaben 20,4 ccm N bei 18° und 748 mm.
0,1797 g „ 0,1529 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{22}H_{18}N_4(SO_3Na)_2$ (Formel s. S. 288, Mol. 544):		Gefunden:
N	10,29	10,17 %
S	11,76	11,68 „ .

Dieser gelbe Dihydrazinokörper wurde mit Natronlauge so lange erhitzt, bis eine Tüpfelprobe keinen gelben Auslauf des primären Kondensationsproduktes mehr zeigte.[1]) Es schied sich schon beim Erwärmen mit Alkali ein schwer löslicher, roter Körper aus, der in langen Nädelchen krystallisierte und aus etwa 80 %igem Alkohol leicht analysenrein erhalten werden konnte. Die Analyse gab auf die Konstitutionsformel I stimmende Werte:



0,1565 g gaben 17,6 ccm N bei 22° und 752 mm.
0,1539 g gaben 0,0819 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{22}H_{17}N_4SO_3Na$ (Mol. 440):		Gefunden:
N	12,7	12,54 %
S	7,27	7,30 „ .

[1]) In Gegenwart von Phenylhydrazin führt längeres Erhitzen mit Alkali zu einer teilweisen Verbarzung, vgl. H. Bucherer u. E. Sonnenburg, dies. Journ. [2] 81, 42 (1910).

(Auch die von Bucherer und Sonnenburg[1]) angegebenen Analysenzahlen stimmen leidlich mit der oben angegebenen Konstitutionsformel überein.)

Versuche zur Konstitutionsermittlung des roten Körpers.

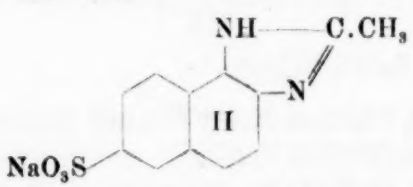
Der rote Körper, von der Zusammensetzung eines Hydrazinoazokörpers, wurde in schwach kochsalzhaltiger Suspension mit Zinkstaub reduziert. Es trat hierbei Abspaltung von Anilin ein, das aus schwach alkalischer Lösung abdestilliert wurde. Aus dem fast farblosen Destillationsrückstand schied sich beim Ansäuern mit Essigsäure ein weißer, krystallinischer Körper aus, der leicht gereinigt werden konnte. Die Analyse ergab folgende Werte:

0,1011 g gaben 10,3 ccm N bei 21° und 754 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{10}SO_3N_2$ (s. Formel S. 288, Mol. 238):		Gefunden:
N	11,7	11,45 %.

Die Verbindung zeigte alle von O. N. Witt[2]) für die 1,2-Naphtylendiamin-6-sulfonsäure angegebenen Eigenschaften, wie auch durch einen Vergleich mit der nach Witt dargestellten Diaminosäure noch eigens bekräftigt wurde. Mit Phenanthrenchinon wurde sie in Bisulfitlösung kondensiert. Das Reaktionsprodukt war von gelber Farbe und krystallisierte in gelben Nädelchen.

Die 1,2-Naphtylendiamin-6-sulfonsäure wurde ferner noch acetyliert und lieferte hierbei ein Imidazol (II), das mit Diazo-



lösung zu einem schwer löslichen, rotvioletten Farbstoff kuppelte, der mit konzentrierter Schwefelsäure einen sehr charakteristischen Umschlag nach Blauviolett zeigte.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 81, 42 (1910).
[2]) Ber. 21, 3484 (1888).

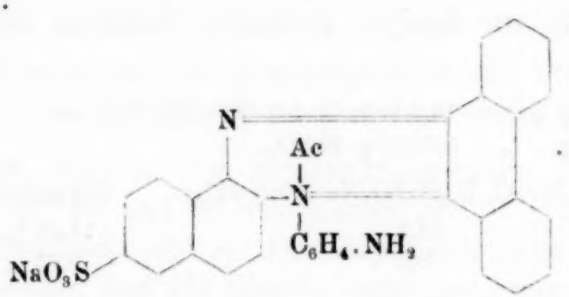
Umlagerung des roten Körpers.

Der rote Körper lagerte sich beim Stehenlassen mit konzentrierter Salzsäure in einen violetten Körper um. Das Natriumsalz der violetten Sulfonsäure hingegen ist gelbstichiger als das des Ausgangskörpers. Die freie Farbsäure ist in Wasser fast unlöslich. Durch wiederholtes Umfällen des Natriumsalzes mit Säure konnte der Farbstoff nahezu rein erhalten werden. Das Natriumsalz krystallisiert in langen, feinen Nädelchen, die sich aus verdünnter Sodalösung umkrystallisieren lassen. Die Analyse des Natriumsalzes ergab die folgenden Werte:

I. 0,2530 g gaben 48,4 ccm N bei 22° und 750 mm.
II. 0,1751 g „ 19,4 ccm N bei 22° „ 759 mm.
0,1664 g „ 0,0085 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{22}H_{17}N_4SO_3Na$ (Mol. 440):		Gefunden: I.	II.
N	12,7	12,5	12,46 %
S	7,27	7,01	— „ .

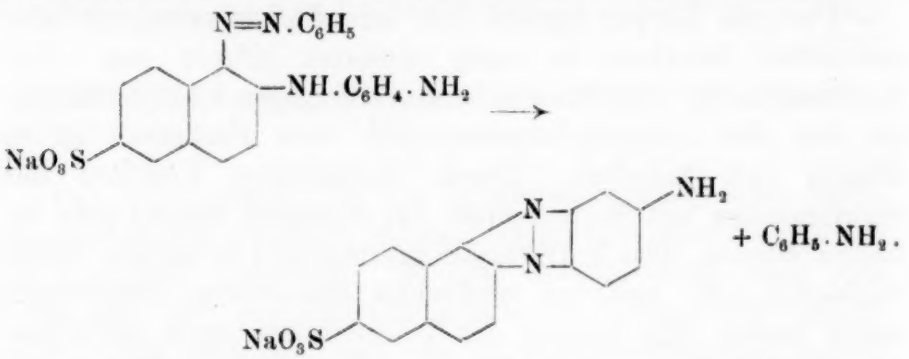
Bei der Reduktion dieses Umlagerungsproduktes[1]) wurde Anilin abgespalten. Nach dem Verkochen des Anilins konnte die entstandene Diaminosäure mit Phenanthrenchinon kondensiert werden zu einem Azinfarbstoff von der vermutlichen Konstitution:



Beim längeren Sauerkochen des umgelagerten violetten Körpers trat teilweise Lösung ein, und die Flüssigkeit war nicht mehr violett, sondern carminrot. Zu demselben Farbstoff gelangt man aber auch, wenn man den roten Hydrazinoazokörper mehrere Stunden mit verdünnter Säure kocht. Man

[1]) Formel s. S. 291.

kommt hierdurch zu der Vermutung, daß der violette Umlagerungskörper nur ein Zwischenprodukt der Reaktion ist:



Die Versuche hierüber sollen fortgesetzt und später nachgetragen werden.

Diazotierungsversuch des roten Körpers.

Bei dem Versuch, den roten Hydrazinoazokörper zu diazotieren, wurde überraschenderweise Anilin abgespalten, die Lösung entfärbt und ein rein weißer Körper ausgeschieden. Dieser weiße Körper wurde abfiltriert und mit Kochsalzlösung gut ausgewaschen, so daß ihm keine Diazolösung mehr anhaftete. Aus Wasser konnte dieser als Pseudoazimid anzusehende Körper umkrystallisiert werden. Das Natriumsalz krystallisierte in feinen spitzen Nädelchen, die sich zu Sternchen gruppiert hatten. Die zur Analyse gebrachte Substanz ergab folgende Werte:

0,1760 g gaben 18,6 ccm N bei 23° und 755 mm.
0,1380 g „ 0,0913 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{16}H_{10}N_3SO_3Na$ (Mol. 347):		Gefunden:
N	12,1	11,83 %
S	9,2	9,05 „ .

Dieses Pseudoazimid ließ sich durch Zinkstaub nicht reduzieren.

10. Einwirkung von Phenylhydrazin und Bisulfit auf p-Aminoacetanilid-diazo-Brönner-Säure.

Der durch Kuppeln des diazotierten p-Aminoacetanilids mit Brönnersäure erhaltene Azofarbstoff wurde mit Phenyl-

hydrazin und Bisulfit längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Der Ansatz war in wiederholten Fällen der folgende: 10 g Farbstoff, 3,5 g Phenylhydrazin und 100 ccm Bisulfitlösung 36° Bé.

Nach längerem Erhitzen auf dem Wasserbade hatte sich ein gelber, krystallinischer Körper abgeschieden. Das ihm eventuell anhaftende Phenylhydrazin wurde in acetatischer Lösung durch Benzaldehyd als Benzylidenhydrazon ausgefällt und der so gereinigte gelbe Körper aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Die feinen gelben Nädelchen ergaben folgende Analysenwerte:

0,1072 g gaben 11,6 ccm N bei 27° und 757 mm.
0,1525 g „ 0,1184 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{24}H_{21}N_5O(SO_3Na)_2$ (Mol. 599):		Gefunden:
N	11,68	11,8 %
S	10,68	10,63 „ .

Es wurde nunmehr versucht, diesen gelben Farbstoff mit Alkali in den entsprechenden roten Hydrazinoazofarbstoff überzuführen. Es wurde auch ein roter Farbstoff erhalten, und aus dem Filtrat entwich beim Ansäuern Schweflige Säure, deren Auftreten wohl durch die Abspaltung einer am Stickstoff sitzenden Sulfogruppe zu erklären ist. (Weiteres siehe im theoretischen Teil unter V, 3.)

11. Einwirkung von Phenylhydrazin und Bisulfit auf Naphtolblauschwarz.

Zunächst wurden 5 g Naphtolblauschwarz mit 50 ccm Bisulfit von 36° Bé und 50 ccm Wasser etwa $1^1/_2$ Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Der Naphtolblauschwarzfarbstoff war verschwunden und die Lösung hatte eine rotviolette Farbe angenommen. Der Auslauf auf Filterpapier zeigte einen schwachgelben Rand. Beim Erkalten hatten sich aus der Reaktionsflüssigkeit graugrüne Nädelchen abgeschieden, die nach der Reinigung an ihrem konstanten Schmp. 146° als p-Nitranilin erkannt wurden. Das Filtrat wurde mit Salzsäure bis zur kongosauren Reaktion versetzt. Es schied sich hierbei ein blaustichig roter Farbstoff aus, der durch wiederholtes

Lösen in Soda und Ausfällen mit Salzsäure in analysenreiner Form erhalten werden konnte:

0,1365 g gaben 13,3 ccm N bei 19° und 767 mm.
0,1095 g „ 0,1051 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{16}H_{12}N_4O(SO_3Na)_2$ (Mol. 482):		Gefunden:
N	11,4	11,25 %
S	13,2	13,14 „ .

Über die Übereinstimmung dieser Werte mit den von Bucherer und Sonnenburg[1]) gefundenen Werten vgl. im theoretischen Teil unter V, 3.

Der blau-rote Farbstoff wurde zum Nachweis der beiden o-ständigen Aminogruppen in Wasser gelöst, mit Acetat und Essigsäure versetzt und das Phenanthrenchinon als Bisulfitverbindung zugegeben. Nach zweistündigem Erwärmen auf dem Wasserbade war Kondensation eingetreten. Beim Erkalten hatten sich kleine rötliche Nädelchen ausgeschieden, die sich in Natronlauge mit roter Farbe lösten und auf Zusatz von Mineralsäure nach Gelb umschlugen.

Das Kondensationsprodukt ließ sich aus Alkohol leicht umkrystallisieren. Eine Analyse desselben ergab den folgenden Wert:

0,0843 g gaben 0,0605 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{30}H_{16}N_4O(SO_3Na)_2$ (Formel s. S. 293, Mol 654):		Gefunden:
S	9,78	9,83 % .

Zusammenfassung der Ergebnisse.

I. Die von Bucherer und Seyde gefundene Carbazolreaktion wurde ausgedehnt auf die 1,7-Naphtylamin- und 2,8-Naphtolsulfonsäure sowie auf die technisch wichtigen Aminonaphtolsulfonsäuren γ, J, M, S und K. Dabei wurde gefunden, daß

1. bei der 2,8-Naphtolsulfonsäure, der 2-Amino-8-naphtol-6-sulfonsäure (γ-Säure) und der 2-Amino-5-naphtol-7-sulfonsäure (J-Säure) die Reaktion sofort bis zu den entsprechenden Carbazol-N-sulfonsäuren geht;

---

[1]) Dies. Journ. [2] 81, 46 (1910).

2. bei dem Sauerkochen der Carbazol-N-sulfonsäure aus der 2,8-Naphtolsulfonsäure neben der N-Sulfogruppe auch die Kernsulfogruppe in 8-Stellung abgespalten wird, was die Entstehung des Pheno-2,1-naphtocarbazols zur Folge hat;

3. bei der 1,5-Aminonaphtol-7-sulfonsäure (M-Säure) und bei der 1,7-Naphtylaminsulfonsäure die Reaktion nur zum größten Teil bis zur Bildung der entsprechenden Carbazol-N-sulfonsäure verläuft, während ein geringer Teil des Ausgangsproduktes nur bis zur Bildung der entsprechenden Diarylhydrazin-N-sulfonsäure kondensiert wird;

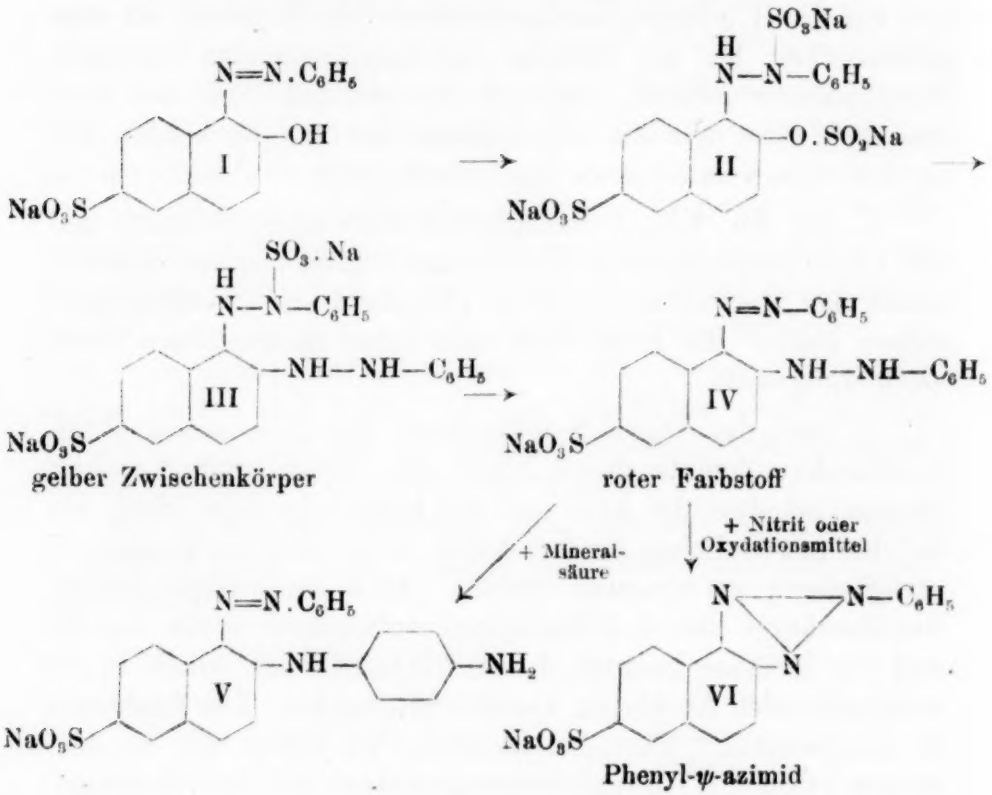
4. bei der 1,8-Aminonaphtol-4-sulfonsäure (S-Säure) und der 1,8-Aminonaphtol-4,6-Disulfonsäure (K-Säure) die Kondensation bei der entsprechenden Diarylhydrazin-N-sulfonsäure stehen bleibt. Es findet hier also keine nachweisbare Carbazolbildung statt.

5. Aus der Diaryl-N-sulfonsäure der 1,8-Aminonaphtol-4-sulfonsäure konnte durch Alkali ein Oxyazofarbstoff isoliert werden, bei dem die Azo- und die Hydroxylgruppe nicht, wie bei den gewöhnlichen Azofarbstoffen, in p- oder o-, sondern in peri-Stellung zu einander stehen. Auch die Diarylhydrazin-N-sulfonsäuren der 1,7-Naphtylaminsulfonsäure sowie der M- und der K-Säure konnten durch Behandeln mit Alkali in die entsprechenden Azokörper übergeführt werden. Die Azokörper in analysenreiner Form zu isolieren, ist jedoch nur bei denjenigen aus der 1,7-Naphtylaminsulfonsäure und der 1,8-Aminonaphtol-4-sulfonsäure gelungen.

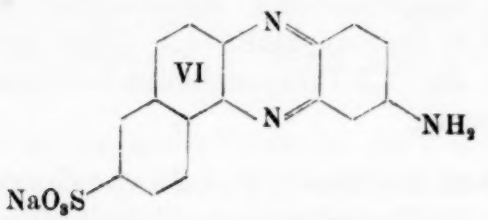
II. Die Sulfitreaktion ist benutzt worden behufs Darstellung zweier Dioxysulfonsäuren, und zwar wurden durch Umkochen der entsprechenden Aminonaphtolsulfonsäuren mit Bisulfit die 1,8-Dioxynaphtalin-4,6-Disulfonsäure („Dioxy-K-säure") und die 1,5-Dioxynaphtalin-7-sulfonsäure („Dioxy-M-säure") gewonnen.

III. Die von Bucherer und Sonnenburg ausgeführten Versuche über die Einwirkung von Phenylhydrazin und Bisulfit auf Azofarbstoffe wurden zum Teil wiederholt. Die Konstitution der aus dem Croceïnorange gewonnenen Kondensations- und Umwandlungsprodukte wurde endgültig festgelegt.

Die bei der Kondensation des Crocëinoranges mit Phenylhydrazin und Bisulfit und bei den weiteren Umwandlungen unter der Einwirkung von Nitrit oder Oxydationsmitteln und von Mineralsäuren sich vollziehenden Reaktionen lassen sich durch das folgende Schema kurz wiedergeben:

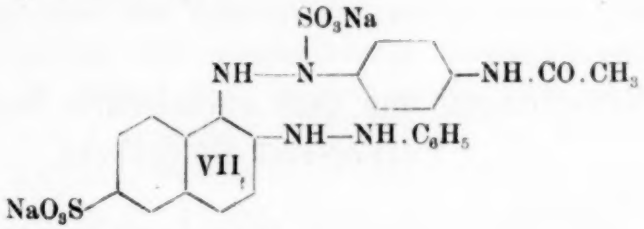


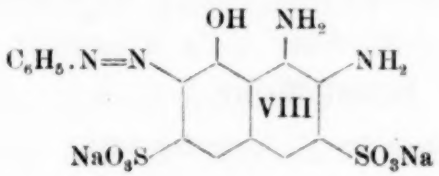
Durch längeres Erhitzen mit Mineralsäure lagert sich der Azofarbstoff der p-Aminophenyl-Brönner-Säure schließlich in das Phenonaphteurhodin VI um.



IV. Der aus diazotiertem p-Aminoacetanilid und Brönner-Säure dargestellte Azofarbstoff liefert in analoger Weise bei der Kondensation mit Phenylhydrazin und Bisulfit als primäres

Kondensationsprodukt einen gelben krystallinischen Körper, dem die Konstitution VII zukommt.





V. Der primäre Disazofarbstoff Naphtolblauschwarz wird durch Bisulfit, auch in Abwesenheit von Phenylhydrazin, zunächst (unter Abspaltung von p-Nitranilin) zu einem Monoazofarbstoff VIII reduziert.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

161. Zwei spannungsfreie Cycloheptanmodelle.

Von

Ernst Mohr.

(Eingegangen am 15. November 1921.)

Die Verbrennungswärme des Cycloheptans zeigt[1]), daß die Spannung im gesättigten, siebengliedrigen Kohlenstoffring sich nicht wesentlich von der im fünf- oder sechsgliedrigen Ringe herrschenden unterscheidet. Mit Rücksicht auf die Baeyersche Spannungstheorie ist also die Frage nach der Möglichkeit des Aufbaues spannungsfreier Cycloheptanmodelle aus Kekuléschen Atommodellen zu diskutieren. Werner hat in seinem Lehrbuche der Stereochemie (1904) auf S. 359 ohne nähere Angaben mitgeteilt, daß es spannungsfreie, nicht ebene Formen des Cycloheptans gibt. Bei der Besprechung spannungsfreier Formen komplizierter Polycycloparaffine beschrieben kürzlich Windaus und Hückel[2]) ein Cycloheptanmodell, welches fast frei von Spannung ist; denn jede an der Ringbildung beteiligte Valenz ist nach der Berechnung der genannten Autoren nur um 8,7′ aus ihrer normalen Lage abgelenkt. Vor einiger Zeit hatte ich die Vermutung ausgesprochen[3]), daß die Konstruktion vollkommen spannungsfreier Formen von Cycloparaffinmodellen mit ungerader Anzahl der Ringatome vielleicht nicht möglich sei, wohl aber Anordnungen, die weniger gespannt sind, als die ebene. Kurze Zeit nach der Veröffentlichung jener Mitteilung bin ich dieser Frage weiter nachgegangen und habe

[1]) W. Hückel, Ber. 53, 1281 (1920).

[2]) Nachrichten der K. Ges. der Wiss. zu Göttingen; math.-physik. Klasse; 1921, S. 15—16.

[3]) Dies. Journ. [2] 98, 352 (1918—1919).

zwei vollkommen spannungsfreie Cycloheptanmodelle gefunden, die ich jetzt beschreiben möchte. Der Aufbau derselben kommt auf die Lösung der geometrischen Aufgabe hinaus, gleichseitige und gleichwinkelige Raumsiebenecke zu konstruieren, in denen jeder Winkel gleich dem Oktaederflächenwinkel $\alpha = 2 \cdot \arctan \sqrt{2} = 109^0\,28'\,16''$ ist. Die Schwerpunkte der Kekuléschen Kohlenstoffatommodelle sind die Ecken des Polygons, die an der Ringbildung beteiligten Valenzstäbe die Seiten. Bezeichnet man die Seitenlänge mit a, dann ist der Abstand b eines jeden Eckpunktes von jedem der beiden übernächsten Eckpunkte $b = 2a \cdot \sin \frac{\alpha}{2} = 2a\sqrt{\frac{2}{3}}$. Jedes der beiden hier zu besprechenden Raumsiebenecke hat nur ein einziges Symmetrielement, nämlich eine Symmetrieebene[1]), ist also ein Gebilde, dessen Symmetrie die der domatischen Klasse[2]) ist. Die Ecken des einen Raumsiebenecks sollen mit C_1, C_2, ... C_7 bezeichnet werden. Das andere Raumsiebeneck hat mit dem ersteren die Ecken C_2 bis C_7 gemeinsam, die achte Ecke soll C_8 heißen. Nur C_1 und C_8 liegen in der Symmetrieebene S, die hier als vertikal stehend, parallel der Würfelfläche (100) der Krystallographen, angenommen wird. Die sechs Kekuléschen Atommodelle C_2 bis C_7 sollen zunächst in der bekannten, vollkommen spannungsfreien Form angeordnet sein, bei der alle sechs Atommodellschwerpunkte in der Grundrißebene (Ebene des Papiers der Abb. 2) auf der Peripherie eines hier nicht eingezeichneten Kreises in den Punkten A, C_3, C_4, C_5, C_6 und B liegen (C_2 im Punkte A, C_7 im Punkte B). Es ist also $AC_3 = C_3C_4 = C_4C_5 = C_5C_6 = C_6B = a$

---

[1]) Betreffs vollkommen asymmetrischer, spannungsfreier Cycloheptanmodelle vgl. die Nachschrift auf S. 328.

[2]) Hiermit soll natürlich nicht gesagt werden, daß das Cycloheptan monoklin-hemiedrisch krystallisieren müsse; die Bezeichnungen „rhombisch-pyramidales“ und „ditrigonal-skalenoedrisches Cyclohexanmodell“ [dies. Journ. [2] 98, 317 (1918—1919)] sollen ja auch nichts über die Symmetrie der Cyclohexankrystalle aussagen. Ich habe leider versäumt, in der soeben erwähnten Mitteilung (a. a. O., S. 315) hervorzuheben, daß ich die Anregung zur Benennung der Symmetrie der verschiedenen Molekülmodelle mit den in der Symmetrielehre und besonders in der Krystallographie üblichen Namen Herrn Geheimrat E. A. Wülfing verdanke.

und $\sphericalangle A C_3 C_4 = \sphericalangle C_3 C_4 C_5 = \sphericalangle C_4 C_5 C_6 = \sphericalangle C_5 C_6 B = \alpha$. Ferner ist $AC_4 = C_3 C_5 = C_4 C_6 = C_5 B = b = 2a \cdot \sin \frac{\alpha}{2}$. Die Symmetrieebene S steht senkrecht auf der Grundrißebene und schneidet sie in der mit SS bezeichneten Geraden. Die Atommodelle C_4 und C_5 und die Modellschwerpunkte C_3 und C_6 sollen dauernd in der soeben beschriebenen Lage verharren.

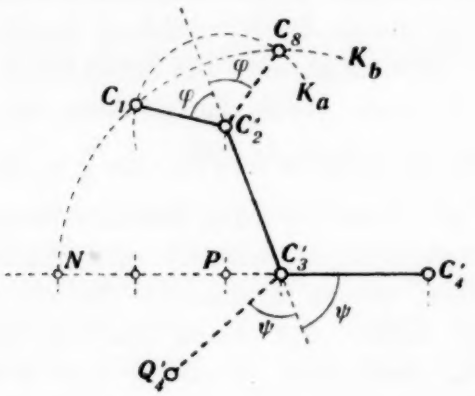


Abb. 1.

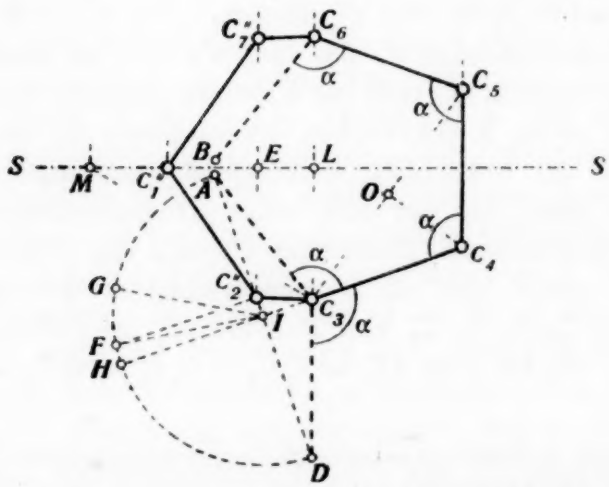


Abb. 2.

Nun müssen die Atommodellschwerpunkte C_2 und C_7, die sich in den Punkten A und B viel zu nahe stehen, in eine solche Lage gebracht werden, daß ihr gegenseitiger Abstand gleich $b = 2a \cdot \sin \frac{\alpha}{2}$ wird. Zu diesem Zwecke werden die beiden dauernd spannungsfrei miteinander verbundenen Modelle C_3 und C_2 um die Gerade $C_3 C_4$ langsam gedreht derart, daß der Winkel $C_2 C_3 C_4 = \alpha$ seine Größe nicht ändert. Im Grundrisse wandert bei dieser Drehung die Projektion des Modellschwer-

punktes C_2 auf der Geraden AD, die auf C_3C_4 senkrecht steht, von A in der Richtung nach D hin und würde bis D gelangen, wenn man den Drehwinkel die Größe 180° erreichen ließe. Bis zu diesem Punkte wird indessen die Drehung nicht fortgesetzt, sondern nur so weit, bis der Abstand $C_2''E$ des Modellschwerpunktes C_2 von der Ebene S gleich $\frac{b}{2} = a \cdot \sin\frac{\alpha}{2}$ geworden ist. Das ist der Fall, wenn im Grundriß die Projektion von C_2 nach C_2'' gelangt ist. Bringt man dann C_7 durch Drehung um die Achse C_6C_5 in spiegelbildliche Lage zu C_2 hinsichtlich der Symmetrieebene S, so wandert die Grundrißprojektion des Atomschwerpunktes C_7 von B nach C_7''. Die Abstände der Punkte C_2'' und C_7'' von SS sind nun also so bemessen, daß die Strecke $C_2''C_7'' = C_3C_5 = b = 2a\sqrt{\frac{2}{3}} = a \cdot 1{,}63299$ ist. Sie ist also fast genau so groß, wie die Strecke C_3C_6, die gleich $a(1 - 2\cos\alpha) = \frac{5}{3}a = a \cdot 1{,}66\ldots$ ist. Abb. 1 ist der Aufriß, d. i. die Projektion des Raumpolygons auf die Symmetrieebene S. In diesem Aufriß fallen die Projektionen C_5' und C_6' der Atommodellschwerpunkte C_5 und C_6 mit den Punkten C_4' bzw. C_3' zusammen. Die Lage der Projektion C_2' des Atommodellschwerpunktes C_2 (und C_7) im Aufriß findet man auf folgende Weise. Zunächst ist klar, daß C_2' senkrecht über dem Punkte P liegen muß, da $PC_3' = EL$ ist. Die Strecke PC_2' ist gleich der Strecke FC_2'' (vgl. den Grundriß; Abb. 2). Der Halbkreis $AGFHD$ in der Abb. 2 hat nämlich folgende Bedeutung. Bei der oben erwähnten halben Drehung der Geraden C_2C_3 um C_3C_4 als Achse beschreibt C_2 im Raum einen Halbkreis vom Halbmesser AI; die Projektion dieses Halbkreises auf die Grundrißebene ist die Gerade AD. Klappt man diesen Halbkreis, der über der Grundrißebene liegen möge, um AD nach links in die Grundrißebene nieder, so erhält man den Halbkreis $AGFHD$. Bei dieser Niederklappung wandert der Punkt C_2 nach F. Man ersieht hieraus, daß der Punkt C_2 im Abstande FC_2'' über der Grundrißebene liegt. Demnach ist FC_2'' diejenige Strecke, die man im Aufriß von P aus senkrecht nach oben auftragen muß, um C_2' zu finden.

Die Lage von C_1 ergibt sich auf Grund der Überlegung, daß die Strecken C_3C_1 und C_6C_1 gleich b und die Strecken C_2C_1

und $C_7 C_1$ gleich a sein müssen. Der Punkt C_1 muß also erstens in der Symmetrieebene S liegen, zweitens auf demjenigen Kreise K_b, in dem sich die beiden um die Mittelpunkte C_8 und C_6 mit dem Halbmesser b beschriebenen Kugeln schneiden, und drittens auf demjenigen Kreise K_a, in dem sich die um die Mittelpunkte C_2 und C_7 mit dem Halbmesser a beschriebenen Kugeln schneiden. Die beiden Kreise K_a und K_b liegen natürlich in der Symmetrieebene S, d. h. in der Bildebene der Abb. 1. Ihre Mittelpunkte sind die Punkte C_2' und C_3' der Abb. 1. Der Halbmesser von K_a ist $a \cdot \cos\frac{\alpha}{2}$, d. i. in Abb. 2 die Streke OC_4 und in Abb. 1 die Strecke $C_2'C_1$. Der Halbmesser von K_b ist in Abb. 2 die Strecke LM, da $C_3M = C_3C_5 = b$ ist; in Abb. 1 ist er gleich $C_3'N$, da $C_3'N = LM$ ist. Die Kreise K_a und K_b schneiden sich in den beiden Punkten C_1 und C_8. Zwecks besserer Übersichtlichkeit ist in den Grundriß (Abb. 2) nur der Linienzug $C_7''C_1''C_2''$, aber nicht $C_7''C_8''C_2''$ eingezeichnet. Hiermit ist die geometrische Konstruktion der beiden spannungsfreien Cycloheptanmodelle beendet.[1]) Man kann zwar die Atommodelle C_4 und C_5 noch in eine andere, spannungsfreie Lage bringen, die in Abb. 1 durch den Punkt Q_4' und in der perspektivischen Abbildung (Abb. 3) durch die Punkte Q_4 und Q_5 dargestellt ist. Hierdurch entstehen aber keine neuen Formen des spannungsfreien Cycloheptans. In Abb. 3 sind mit E_1, E_1', E_2, E_3 und E_3' Ebenen bezeichnet, die senkrecht auf der Symmetrieebene S stehen und je 3 oder 4 Atom-

---

[1]) Diese beiden Modelle sind jenen beiden sehr ähnlich, die man nach der von Windaus und Hückel gegebenen Vorschrift (a. a. O., S. 16 unten) dadurch erhält, daß man die beiden Enden einer ebenen, spannungsfreien Kette von 3 Kohlenstoffatomen an die Enden einer ebenen, spannungsfreien Kette von 4 Kohlenstoffatomen anbaut. Während man aber nach dieser Vorschrift die Kettenenden durch geringe Verbiegungen der Valenzen zur Berührung bringt, werden beim Aufbau der beiden hier beschriebenen, vollkommen spannungsfreien Modelle die an den Enden der 3- und der 4-gliedrigen Kette vorhandenen geringen Abstands- und Richtungsunterschiede der Valenzen durch geringe Verdrehungen einiger (nicht aller) Atommodelle im Sinne des Prinzips der freien Drehbarkeit zum Verschwinden gebracht. Figur 9 in der Abhandlung von Windaus und Hückel (a. a. O., S. 15) zeigt fast genau die gleiche Stellung der 7 Kohlenstoffatommodelle wie das Raumpolygon $C_1 C_2 \ldots C_7$ in Abb. 3 dieser Mitteilung.

schwerpunkte enthalten. In den strichpunktierten Linien schneiden sich diese Ebenen mit S. Nur in der Ebene E_1' ist die Schnittlinie weggelassen, da sie die Abbildung unübersichtlich machen würde. Die Lage der Ebenen E_1, E_1', E_2 usw. zueinander ist durch die beiden Flächenwinkel φ und ψ definiert, wie aus Abb. 1 zu ersehen ist. Die ganz elementare, aber etwas weitläufige Berechnung dieser beiden Winkel ergibt sich aus dem oben Gesagten ohne weitere Erläuterung; es genügt daher, hier das Rechnungsergebnis mitzuteilen; es ist

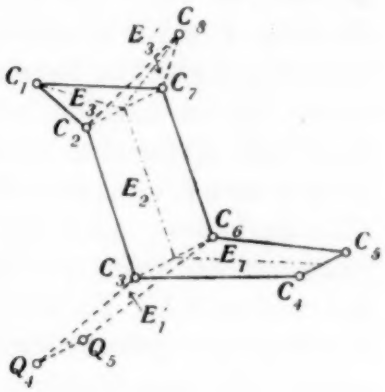


Abb. 3.

$$\varphi = \arccos \frac{6\sqrt{3} - 5\sqrt{2}}{\sqrt{20\sqrt{6} - 13}} = 56^\circ 23'$$

und

$$\psi = \arccos \frac{11\sqrt{2} - 4\sqrt{3}}{4\sqrt{20\sqrt{6} - 13}} = 68^\circ 56'.$$

Auch durch die Atomschwerpunkte der beiden früher besprochenen, spannungsfreien Formen des Cyclohexans[1]) kann man ähnlich wie beim Cycloheptan drei Ebenen E_1, E_2 und E_3 legen. Doch sind hier die von diesen Ebenen ein-

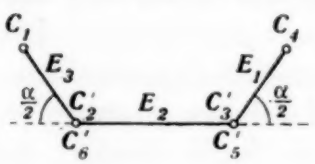


Abb. 4.

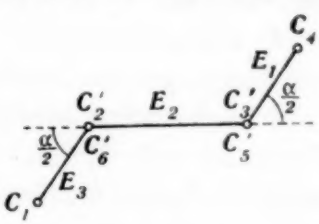


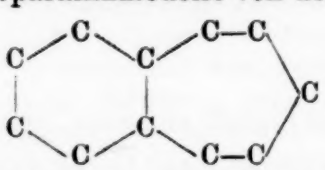
Abb. 5.

geschlossenen Flächenwinkel einander gleich und zwar gleich $\frac{\alpha}{2} = 54^\circ 44'$; vgl. hierzu den Aufriß des rhombisch-pyramidalen Cyclohexanmodells (Abb. 4) und den des ditrigonal-skalenoedrischen (Abb. 5).

[1]) Dies. Journ. 98, 315ff. (1918—1919). Auf S. 317 muß es übrigens statt „trigonal-skalenoedrisch" „ditrigonal-skalenoedrisch" heißen.

Man kann die beiden spannungslosen Cycloheptanmodelle leicht dazu bringen, ihre Form zu wechseln und zwar durch einen Vorgang, der in jeder Hinsicht demjenigen sehr ähnlich ist, welcher beim Cyclohexan in diesem Journal (**98**, 316) durch die Abb. 1 und 2 illustriert ist und den man unter Benutzung einer Sachseschen Bezeichnung eine partielle Version nennen kann. Es ist nämlich möglich, ohne dauernde Änderung der Lage der Atommodellschwerpunkte C_2, C_3, C_6 und C_7 schon mittels sehr geringen Energieaufwandes C_1 nach C_8 bringen oder C_4 und C_5 nach Q_4 und Q_5. Man darf daher aus dem Nachweis der zwei spannungsfreien Cycloheptanmodelle nicht die theoretische Forderung herleiten, daß es zwei isomere Cycloheptane geben müsse. Die beiden Modelle sind weiter nichts als verschiedene Abbildungen eines und desselben Moleküls in verschiedenen Bewegungsstadien, die es infolge der Zusammenstöße mit anderen Molekülen durchläuft. Natürlich sind außer den hier angedeuteten Änderungen der Molekülform noch außerordentlich viele andere möglich; so ist es z. B. durchaus unwahrscheinlich, daß die Atome C_4 und C_5 dauernd spiegelbildlich zu einander stehen. Es ist gewiß ein nur recht geringer Energieaufwand[1]) dazu nötig, unter stetigen kleinen Änderungen der Molekülform allmählich auch irgend ein anderes Paar benachbarter Atome, z. B. C_5 und C_6 oder C_6 und C_7 usw., in spiegelbildliche Lage zu bringen. Im flüssigen oder gasförmigen Cycloheptan ist die Form der Moleküle andauernd unregelmäßigem Wechsel unterworfen. Über die analogen Vorgänge im krystallisierten Cycloheptan kann man aber wohl noch nichts hinreichend sicheres aussagen.

Windaus und Hückel haben ferner gezeigt, daß fast spannungsfreie Cycloparaffinmodelle von der Konstitutionsformel



(I)

konstruiert werden können, und daß Cistransisomerie hier möglich ist. Zum Beweise, daß auch diese bicyclischen Modelle vollkommen frei von Spannung aufgebaut werden

[1]) Der Energieaufwand ist unter Umständen gleich Null; vgl. Nachschrift auf S. 328.

können, muß man zunächst die Richtung aller Valenzen in den spannungsfreien Cycloheptanmodellen bestimmen. Da die beiden Atommodelle C_4 und C_5 spiegelbildlich zueinander stehen (dies. Journ. **98**, S. 335, Fußnote 1), so ist die Richtung aller Valenzen dieser beiden Atommodelle vollständig bekannt. Da ferner nach dem oben Gesagten die Geraden $C_2\,C_3$ und $C_6\,C_7$ einander nahezu parallel sind, muß C_1 (und ebenso C_8) zu C_2 und zu C_7 fast genau invers stehen (vgl. hierzu die analogen Verhältnisse im rhombisch-pyramidalen und im ditrigonal-skalenoedrischen Cyclohexanmodell; dies. Journ. **98**, S. 316—317). Zur genauen Beschreibung der Richtung der Valenzen an den Atommodellen C_1 (bzw. C_8), C_2, C_3, C_6 und C_7 führt folgende einfache Art der Bezeichnung. Zwei Kekulésche Atommodelle C_a und C_b, die einem spannungsfreien Cycloparaffinmodell angehören und weder invers noch spiegelbildlich zu einander stehen, geben bei der in diesem Journal **98**, S. 335—336, Fußnote 1, beschriebenen Projektion ein Bild gleich oder ähnlich der Abb. 6. Die Stäbe H_a, I_a, K_a stellen die hier sichtbaren Valenzen des dem Betrachter zunächst liegenden Atommodells C_a dar, H_b, I_b und K_b die Valenzen von C_b. H_a und H_b mögen die beiden dem Cycloparaffinring angehörenden Valenzen darstellen. Die hier abgebildete Stellung von C_a zu C_b soll nun aus derjenigen spiegelbildlichen Stellung von C_a zu C_b hergeleitet werden, bei der H_a das Spiegelbild von H_b ist. Hierzu ist eine Drehung des dem Beschauer zunächst liegenden Atommodells C_a um $+\omega_{a,b}$ erforderlich. Das positive Vorzeichen des Verdrehungswinkels zeigt an, daß der Drehungssinn der der Uhrzeigerbewegung ist. Dieser Winkel $+\omega_{a,b}$ kennzeichnet die Lage von C_a zu C_b vollkommen eindeutig. Denn auch dann, wenn man das System in der entgegengesetzten Richtung, d. h. von C_b nach C_a blickend, betrachtet, muß man zur Erreichung des oben definierten Effekts das dem Betrachter zunächst liegende Atommodell (jetzt C_b) um $+\omega_{a,b}$ drehen, wovon man sich am Modell leicht überzeugen kann.

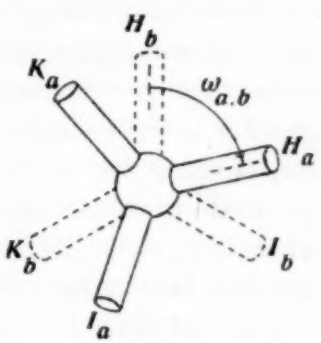


Abb. 6.

Im Cycloheptanmodell $C_1 C_2 \ldots C_7$ ist $\omega_{4,5} = \pm 0$; ferner ist mit Rücksicht auf die Symmetrieebene S $\omega_{1,2} = -\omega_{1,7}$; $\omega_{2,3} = -\omega_{7,6}$ und $\omega_{3,4} = -\omega_{6,5}$. Zur Beschreibung des anderen Cycloheptanmodells $(C_2 C_3 \ldots C_8)$ ist noch die Kenntnis des Winkels $\omega'_{2,3} = -\omega'_{7,6}$ nötig; betreffs der übrigen Winkel dieses Modells gelten die Gleichungen $\omega'_{4,5} = \pm 0$; $\omega'_{3,4} = \omega_{3,4}$ und schließlich $\omega'_{8,2} = -\omega'_{8,7} = -\omega_{1,2}$, denn C_8 und C_1 liegen spiegelbildlich zu einander hinsichtlich der Ebene E_2 (Abb. 3). Im ganzen muß man also vier Winkel ausmessen oder berechnen, nämlich $\omega_{1,2}$, $\omega_{2,3}$, $\omega_{3,4}$ und $\omega'_{2,3}$, deren Größe man entweder graphisch oder rechnerisch ermitteln kann. Die Vorzeichen bestimmt man entweder an der Hand der unten zu besprechenden Zeichnungen oder durch Betrachtungen am Modell.

Der auf S. 319 bereits erwähnte Halbkreis $AGFHD$ (in Abb. 2) zeigt, das C_3 gegen C_4 um den Winkel $\omega_{3,4} = \sphericalangle AIF$ im Sinne der Uhrzeigerbewegung gedreht werden muß, damit C_3 aus der zu C_4 spiegelbildlichen Lage (charakterisiert durch die Modellanordnung $A C_3 C_4 C_5$) in die für den Aufbau der Cycloheptanmodelle erforderliche Lage gelangt. In dem Halbkreis sind zur Orientierung die Winkel $\sphericalangle AIG = 60^0$ und $\sphericalangle AIH = 90^0$ eingezeichnet. Der Augenschein zeigt, daß $\omega_{3,4} =$ ca. $+ 80^0$ ist; die Ausmessung der Strecken AI und AF (in einer in etwas größerem Maßstab angeführten Zeichnung) ergab $\omega_{3,4} = + 82^0\,18'$. Die Berechnung, deren Gang sich aus den hier mitgeteilten Abbildungen ohne weitere Erläuterungen ergibt, liefert den Wert $\omega_{3,4} = + 81^0\,43'$. Zur graphischen oder rechnerischen Bestimmung der Winkel $\omega_{1,2}$, $\omega_{2,3}$ und $\omega'_{2,3}$ muß man das Cycloheptanmodell oder Teile desselben auf die Ebenen E_2 und E_3 (Abb. 3) projizieren. Zwecks Raumersparnis sollen hier nur die Ergebnisse der Berechnungen mitgeteilt werden:

$$\omega_{1,2} = +62^0\,2'$$
$$\omega_{2,3} = -99^0\,35'$$
$$\omega'_{2,3} = -38^0\,16'.$$

Die graphisch ermittelten Werte wichen in diesen Fällen von den berechneten um $0^0\,16'$ bis $0^0\,57'$ ab. Die Genauigkeit der graphischen Methode genügt also in denjenigen Fällen, wo Unsicherheiten von 1^0 oder 2^0 keine Rolle spielen.

Im rhombisch-pyramidalen Cyclohexanmodell [dies. Journ. [2] **98**, 316 (1918/19); Abb. 1] ist $\omega_{1,2} = \omega_{4,5} = +60^0$, $\omega_{3,4} = \omega_{6,1} = -60^0$ und $\omega_{2,3} = \omega_{5,6} = \pm 0^0$; im ditrigonal-skalenoedrischen Modell (a. a. O., Abb. 3) ist ω abwechselnd $+60^0$ und -60^0. Das unsymmetrische Modell (a. a. O., S. 317, Z. 2 v. o. und Fußnote), das wegen der zweizähligen Symmetrieachse zweckmäßiger das sphenoidische Modell genannt wird (denn es hat die Symmetrie der monoklinen Hemimorphie), entsteht aus dem rhombisch-pyramidalen dadurch, daß (a. a. O., Abb. 1) z. B. die Atommodelle 3 und 6 unter gleichzeitiger Änderung aller Verdrehungswinkel sich gleich schnell heben. Infolgedessen bleibt nur die in der Schnittlinie der beiden Symmetrieebenen E_1 und E_2 liegende zweizählige Achse erhalten, die Symmetrieebenen selbst verschwinden. Das Ende dieser Formänderung, bei der der Ring andauernd spannungsfrei bleibt, ist wiederum ein rhombisch-pyramidales Modell, aber in veränderter Aufstellung. Denn jetzt liegen die vier Atommodelle 1, 3, 4 und 6 im oberen Niveau, 2 und 5 jedoch im nnteren; ferner ist jetzt $\omega_{1,2} = \omega_{4,5} = +60^0$, $\omega_{2,3} = \omega_{5,6} = -60^0$ und $\omega_{3,4} = \omega_{6,1} = \pm 0^0$. Diese Formänderungen, bei denen immer ein rhombisch-pyramidales Modell sich durch eine Reihe sphenoidischer Modelle wieder in ein rhombisch-pyramidales Modell verwandelt, und zwar unter dauernder Erhaltung des vollkommen spannungsfreien Zustandes, können weiter fortgesetzt werden, z. B. in der Weise, daß man zunächst die Atommodelle 1 und 6 aus dem oberen Niveau ins untere, dann das 2. und 5. aus dem unteren ins obere steigen läßt u. s. f. Doch würde die genaue Beschreibung aller dieser Einzelheiten zu weit führen. Das Wesentliche ist, daß die bei diesen Formänderungen entstehenden, sphenoidischen, spannungsfreien Cyclohexanmodelle Verdrehungswinkel aufweisen, deren Größe alle beliebigen Werte zwischen $+60^0$ und -60^0 aufweisen, an einigen Stellen sogar solche, welche die Grenzen $+60^0$ und -60^0 um einen gewissen Betrag überschreiten.

Wir kommen nun wieder auf die Erörterung der von Windaus und Hückel behandelten Frage nach der Spannung in dem bicyclischen Modell von der Konstitutionsformel I zurück. Es ist klar, daß man in jedem der beiden spannungsfreien Cycloheptanmodelle an die spiegelbildlich zueinander

stehenden Atommodelle C_4 und C_5 vier weitere Atommodelle anbauen kann derart, daß ein spannungsfreier, rhombisch-pyramidaler Cyclohexanring entsteht; denn dieser enthält je zwei Paare spiegelbildlich zueinander stehender Atommodelle. Da an den anderen Stellen der Cycloheptanmodelle die Verdrehungswinkel von 0^0, $+60^0$ und -60^0 verschieden sind, so können hier nur sphenoidische, aber nicht rhombisch-pyramidale oder ditrigonal-skalenoedrische Cyclohexanmodelle spannungsfrei angefügt werden. In Abb. 7 sind zwei Atommodelle C_a und C_b eines spannungsfreien Cycloheptanmodells in derselben Weise dargestellt, wie in Abb. 6. Der Verdrehungswinkel ω_p möge hier irgendeine beliebig gewählte Größe zwischen den

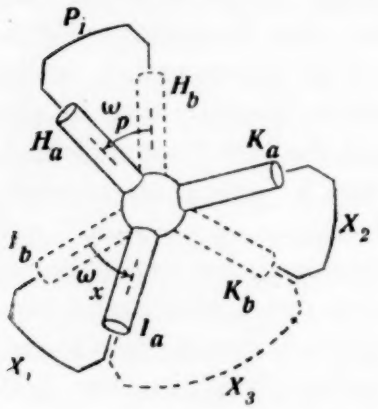


Abb. 7.

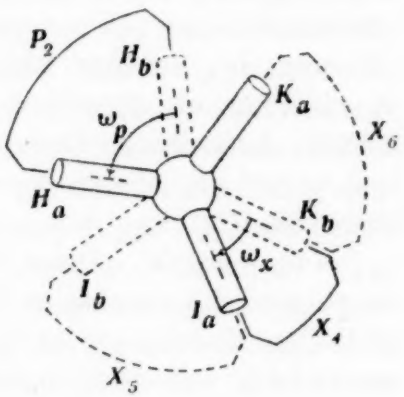


Abb. 8.

Grenzen $+60^0$ und -60^0 haben. Die Kette der fünf übrigen Atommodelle, die zusammen mit C_a und C_b den siebengliedrigen Ring bilden, ist hier durch den Linienzug P_1 angedeutet, der H_a mit H_b verbindet. Verbindet man dann I_a mit I_b oder K_a mit K_b durch eine Kette X_1 (bzw. X_2) von vier Atommodellen, so kann man aus C_a, C_b und X_1 (bzw. X_2) ohne Änderung von ω_p einen spannungsfreien, sphenoidischen Cyclohexanring formen ganz unabhängig davon, welchen Wert ω_p (innerhalb der oben angegebenen Grenzen) hat. Man ersieht aus dieser Abbildung ferner, daß hier jeder der beiden Cyclohexanringe X_1 und X_2 zum Cycloheptanring die Cisstellung einnimmt. Denn wenn man C_a gegen C_b unter geringer Vergewaltigung der Ringe so verdreht, daß H_a mit H_b zur Deckung

kommt, kommen auch I_a und I_b bzw. K_a und K_b paarweise miteinander zur Deckung.

In Abb. 8 ist der Fall dargestellt, daß der Verdrehungswinkel ω_p der beiden dem Cycloheptanring P_2 angehörenden Atommodelle C_a und C_b zwischen -60^0 und -120^0 liegt. Verbindet man hier I_a mit K_b durch die aus vier Atommodellen bestehende Kette X_4, so kann man aus C_a, C_b und X_4 einen spannungsfreien, sphenoidischen Cyclohexanring formen, in dem der für den Cyclohexanring maßgebende Verdrehungswinkel ω_x der Atommodelle C_a und C_b kleiner als 60^0 ist; denn ohne Rücksicht auf die Vorzeichen von ω_p und ω_x ist $\omega_p + \omega_x = 120^0$. Die beiden Ringe haben hier die Transstellung, was man sofort erkennt, wenn man H_a mit H_b oder I_a mit K_b zur Deckung bringt.

Es wurde bereits erwähnt, daß in den spannungsfreien, sphenoidischen Cyclohexanmodellen auch solche Verdrehungswinkel vorkommen, die größer als 60^0 sind. In gewissen Fällen ist also die Möglichkeit vorhanden, an den siebengliedrigen Ring $C_aC_bP_1$ der Abb. 7 einen Cyclohexanring X_3 in Transstellung unter Benutzung von I_a und K_b, und in Abb. 8 an $C_aC_bP_2$ zwei Cyclohexanringe X_5 und X_6 (und zwar beide in Cisstellung) spannungsfrei anzubauen. In welchen Fällen diese Möglichkeit tatsächlich realisiert werden kann, hängt davon ab, wie groß das Maximum der Verdrehung im spannungsfreien, sphenoidischen Cyclohexanmodell ist. Die Größe dieses Maximums habe ich noch nicht bestimmt. Die graphische Untersuchung eines bestimmten sphenoidischen Cyclohexanringes, deren Besprechung hier zu weit führen würde, ergab, daß in diesem Falle an zwei Stellen der Verdrehungswinkel die Größe von etwa 72^0 erreichen und vielleicht sogar überschreiten kann. Demnach ist der in Abb. 8 dargestellte Fall an den Stellen C_1C_2, C_1C_7, C_8C_2 und C_8C_7 der beiden oben beschriebenen, spannungsfreien Cycloheptanmodelle sicher realisierbar, denn die hier vorhandenen Verdrehungswinkel sind gleich $+62^0 2'$ bzw. $-62^0 2'$.

Durch diese Betrachtungen ist der Nachweis erbracht, daß erstens das durch die Konstitutionsformel I gekennzeichnete bicyclische Modell in verschiedenen Formen vollkommen spannungsfrei aufgebaut werden

kann, und daß zweitens an jeder Stelle der beiden spannungsfreien Cycloheptanmodelle ein Cyclohexanring spannungsfrei angebaut werden kann, an einigen Stellen in Cis-, an anderen in Transstellung, an einigen sogar nach Belieben sowohl in Cis- als auch in Transstellung.

Windaus und Hückel haben ferner darauf hingewiesen (a. a. O., S. 17), daß auf Grund ihrer Überlegungen der Aufbau eines fast spannungsfreien Cyclononanmodells keine Schwierigkeiten bereitet. Schon vor 3 Jahren habe ich mich durch einige noch unfertige Berechnungen davon überzeugt, daß auch vollkommen spannungsfreie Cyclononanmodelle möglich sind. Mitteilung hierüber wird später folgen.

Nachschrift. Nach der Drucklegung dieser Mitteilung zeigte mir Herr Geheimrat E. A. Wülfing, Direktor des hiesigen mineralogisch-petrographischen Instituts, sehr schöne Modelle des spannungsfreien Cyclohexans und Cycloheptans, die nach seinen Angaben und unter seiner Leitung angefertigt waren. Die Bauart dieser sehr genau ausgeführten Modelle gestattet in sehr vollkommener Weise jede beliebige Verdrehung eines jeden der Ringkohlenstoffatommodelle gegen jeden seiner Nachbarn, soweit diese Verdrehungen ohne Änderung des Winkels $\alpha = 109^{\circ}\,28'$ und ohne Zerreißung des Ringes geometrisch möglich sind. Das Cycloheptanmodell zeigt deutlich, daß die domatische Form, bei welcher C_1 in der Symmetrieebene liegt (Abb. 3), ohne Aufhebung des spannungsfreien Zustandes durch eine stetige Reihe vollkommen asymmetrischer Formen in diejenige domatische Form übergeführt werden kann, bei der C_2 in der Symmetrieebene liegt. Genauere Besprechung folgt später. Herrn Geheimrat Wülfing spreche ich für sein freundliches Interesse und für die Förderung dieser Untersuchungen auch hier nochmals meinen wärmsten Dank aus. M.

Über Pyrogallol-dimethyläther-1,3.

Von

K. Brand und **H. Collischonn.**

(1. Mitteilung.)

(Eingegangen am 7. Dezember 1921.)

Der symmetrische Pyrogallol-dimethyläther, der 1,3-Dimethyläther des 1,2,3-Trioxybenzols, findet sich neben seinen Homologen, den 1,3-Dimethyläthern des 1,2,3-Trioxy-5-methylbenzols und des 1,2,3-Trioxy-5-propylbenzols, im Buchenholzteer, aus dem er zum ersten Male über seinen bei 118° schmelzenden Benzoesäureester von A. W. von Hofmann[1]) in reinem Zustande abgeschieden wurde. Längere Zeit vorher hatte schon Baron von Reichenbach[2]) aus dem Buchenholzteer ein Oxydationsprodukt des Pyrogallol-dimethyläthers-1,3 erhalten, das er Cedriret nannte. Liebermann[3]) hat später dieselbe Verbindung aus dem Buchenholzteer dargestellt; er nannte sie Coerulignon und erkannte sie als 3,5,3′,5′-Tetramethoxy-diphenchinon-4,4′. Zuerst wies C. Marx[4]) auf die Identität des Liebermannschen Coerulignons mit dem Reichenbachschen Cedriret hin, und A. W. von Hofmann[5]) und auch Liebermann[6]) schlossen sich dieser Auffassung an. Die Neigung des Pyrogallol-dimethyläthers-1,3, in Coerulignon überzugehen, ist sehr groß und erfolgt nach den Untersuchungen von Meyerfeld[7]) schon durch recht schwache Oxydations-

[1]) Ber. 7, 78 (1874); 8, 66 (1875); 11, 329 (1878).

[2]) Berzel. Jahresbericht XV, 408 (1836).

[3]) Ber. 5, 746 (1872); Ann. Chem. 169, 221 (1873).

[4]) Württemberg. Gewerbebl. 1, Nr. 8, S. 85 (1874); Wagner, Jahresber. 1873, 827.

[5]) Ber. 8, 66 (1875).

[6]) Ber. 8, 69 (1875).

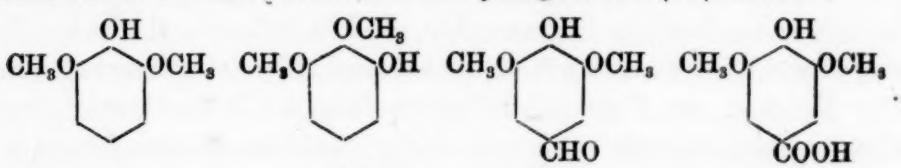
[7]) Chem.-Ztg. 34, 948; Chem. Zentralbl. 1910, II, 1166.

mittel. Sie erlaubt, schon geringe Mengen des Pyrogallol-dimethyläthers-1,3 mit Sicherheit zu erkennen.

Fr. Frank und Gnädinger[1]) fanden Pyrogallol- und Methyl-pyrogallol-dimethyläther-1,3 in dem bei der trockenen Destillation der Holzteile der Urukurifrüchte — der Palme Attalea excelsa — erhaltenen Teer und Teerwasser und nach P. Jeancard und C. Satie[2]) enthält auch das Scheihöl, das Destillat einer algerischen Pflanze, Pyrogallol-dimethyläther-1,3.

A. W. von Hofmann[3]) hat sich längere Zeit mit dem Pyrogallol-dimethyläther-1,3 beschäftigt. Er konnte den Äther mit Chlorwasserstoff in Chlormethyl und Pyrogallol spalten und damit die Beziehungen des Äthers zum Pyrogallol dartun. Bei der Oxydation des Acetyl-pyrogallol-dimethyläthers mit kräftigen Oxydationsmitteln erhielt er das 2,6-Dimethoxybenzochinon. Die Stellung der beiden Methoxygruppen wurde aber erst später durch die Untersuchungen von Will[4]), von G. Ciamician und P. Silber[5]) und von O. Hesse[6]) sicher ermittelt. Es kommt also dem aus Buchenholzteer gewonnenen Pyrogallol-dimethyläther die Formel I, dem von A. W. von Hofmann[7]) und später von Herzig und Pollak[8]) aus Pyrogallol hergestellten flüssigen Pyrogallol-dimethyläther die Formel II zu.

Ferner führte A. W. von Hofmann[9]) den Pyrogallol-dimethyläther nach der Methode von Reimer und Tiemann mit Chloroform in Syringaaldehyd (III) und mit Tetrachlorkohlenstoff in eine Säure, wohl Syringasäure (IV) über.

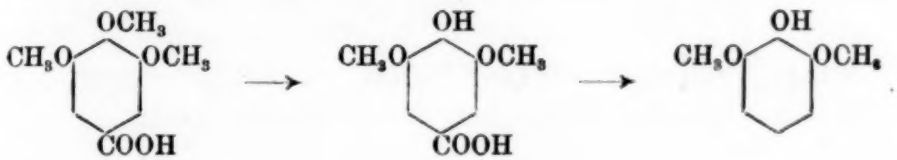


I II III IV

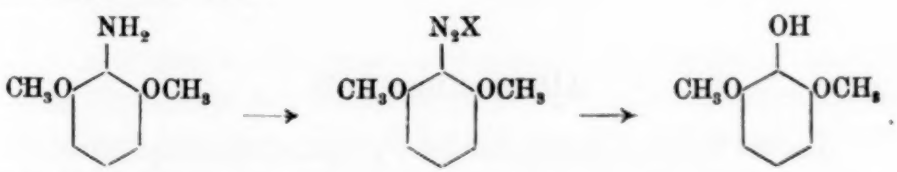
[1]) Gummi-Zeitg. **24**, 1328 (1910); Chem. Zentralbl. **1911**, I, 401.
[2]) Bl. [3] **31**, 478; Chem. Zentralbl. **1904**, I, 1518.
[3]) Ber. **7**, 78 (1874); **8**, 66 (1875); **11**, 329 (1878).
[4]) Ber. **21**, 602, 2020 (1888).
[5]) Ber. **26**, 784 (1893).
[6]) Ann. Chem. **276**, 330 (1893).
[7]) Ber. **12**, 1371 (1879).
[8]) Ber. **36**, 660 (1903).
[9]) Ber. **11**, 1455 (1878); s. a. Graebe u. Martz, Ber. **36**, 1031 (1903).

Auf die Überführung von Pyrogallol-dimethyläther-1,3 in die Liebermannsche Eupittonsäure, das Reichenbachsche Pittakall, sei hier nur hingewiesen, es wird an anderer Stelle darauf näher eingegangen werden.[1])

In neuerer Zeit ist noch über verschiedene Bildungsweisen des Pyrogallol-dimethyläthers-1,3 berichtet worden. Graebe und Hess[2]) fanden den Pyrogallol-dimethyläther-1,3 unter den Einwirkungsprodukten von Dimethylsulfat auf Pyrogallol und Krauss und Crede[3]) erhielten ihn durch teilweise Methylierung von Pyrogallol mit Natriummethylat und Brommethyl. Graebe und Martz[4]) entmethylierten Gallussäure-trimethyläther zu Syringasäure[5]) und spalteten aus dieser durch Erhitzen auf 240—270° Kohlensäure ab:



Die Basler Chemische Fabrik[6]) erhitzt zur Darstellung des Pyrogallol-dimethyläthers-1,3 Trimethyl-gallussäuremethylester, Trimethyl-gallussäure oder Trimethyl-pyrogallol mit Ätzalkalien oder Erdalkalien in alkoholischer oder wäßriger Lösung unter Druck und E. E. Turner[7]) führte 2-Amino-resorcindimethyläther-1,3 über die Diazoniumverbindung in Pyrogallol-dimethyläther über:



[1]) Schweigg. Journ. **68**, 1; Berzel. Jahresber. XIV, 358; Ann. Chem. **8**, 228 (1833); Ber. **9**, 334 (1876).

[2]) Ann. Chem. **340**, 232 (1905).

[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 1431 (1917); Chem. Zentralbl. **1918**, I, 22; s. a. A. W. von Hofmann, Ber. **12**, 1371 (1879).

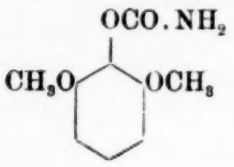
[4]) Ann. Chem. **340**, 220 (1905); Ber. **36**, 215 (1903).

[5]) Syringasäure wurde auch aus Syringin [Körner, Ber. **22**, R. 106 (1889)], sowie aus Sinapinsäure [Gadamer, Ber. **30**, 2330 (1897)] erhalten.

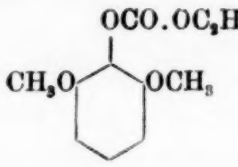
[6]) D.R.P. Nr. 162658 (1903); Chem. Zentralbl. **1905**, II, 1061.

[7]) Soc. **107**, 469; Chem. Zentralbl. **1915**, II, 182.

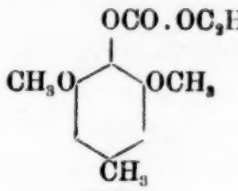
Alle diese Verfahren dürften aber für die Herstellung größerer Mengen von Pyrogallol-dimethyläther-1,3 nicht geeignet sein. Wie zur Zeit Hofmanns ist auch heute noch der Buchenholzteer die einzige Quelle, die erhebliche Mengen Pyrogallol-dimethyläther spendet. Von neuen Abkömmlingen des Pyrogallol-dimethyläthers-1,3 sind in den letzten Jahrzehnten nur recht wenige hergestellt worden. Die Basler Chemische Fabrik[1]) erhielt aus Pyrogallol-dimethyläther-1,3 und Carbaminsäurechlorid das antituberkulös wirkende Carbamat (V), Otto Rosauer[2]) führte zur Trennung des Pyrogallol-dimethyläthers vom Methyl-pyrogallol-dimethyläther beide in die entsprechenden Äthylkohlensäureester (VI) (Schmp. 63–65°) und VII (Schmp. 111—113°) über:



V



VI



VII

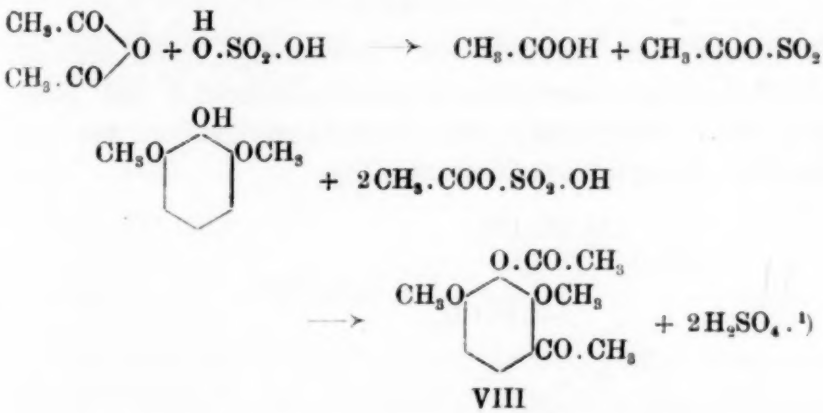
und Krauss und Crede[3]) gelang die Herstellung der Pyrogallol-dimethyläther-sulfosäure, der Dibrom-pyrogallol-dimethyläther-sulfosäure und des Dibrom-pyrogallol-dimethyläthers. Wir haben das Studium des Pyrogallol-dimethyläthers-1,3 vor einigen Semestern aufgenommen und teilen im folgenden die bisher gewonnenen Resultate mit.

Allgemeiner Teil.

Da die Nitroverbindungen des Pyrogallol-dimethyläthers-1,3 bisher noch nicht beschrieben sind, so wandten wir uns zunächst deren Darstellung zu, und zwar gingen wir vom Acetyl-Pyrogallol-dimethyläther-1,3 aus, welcher durch Erhitzen von Pyrogallol-dimethyläther-1,3 mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure bereitet werden sollte. Wider Erwarten erhielten wir als Hauptprodukt

[1]) D.R.P. Nr. 181593 (1905); Chem. Zentralbl. **1907**, I, 1231.
[2]) Monatsh. f. Chemie **19**, 557 (1898); Chem. Zentralbl. **1899**, I, 424.
[3]) Journ. Am. Chem. Soc. **39**, 1431 (1917); Chem. Zentralbl. **1918**, I, 22.

nicht den bei 52° schmelzenden Acetyl-pyrogallol-dimethyläther-1,3, sondern eine bei 110—111° schmelzende Verbindung, die sich durch ihre große Neigung zur Krystallisation vorteilhaft von dem Acetyl-pyrogallol-dimethyläther unterschied. Die Zusammensetzung der Verbindung entsprach der Formel $C_{12}H_{14}O_5$, sie ist also aus einem Mol Pyrogallol-dimethyläther und 2 Mol Essigsäure unter Austritt von 2 Molekülen Wasser entstanden. Beim Erwärmen mit Alkalilauge verliert die Verbindung nur eine Acetylgruppe unter Bildung des Phenoläthers $C_{10}H_{12}O_4$, die zweite Acetylgruppe muß mithin am Kern haften. Die nähere Untersuchung ergab, daß die aus Pyrogallol-dimethyläther und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure erhaltene Verbindung der 3-Acetyl-2,3,4-trioxy-acetophenon-dimethyläther-2,4 ist, dessen Bildung folgendermaßen erfolgte:

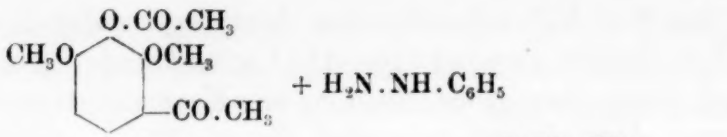


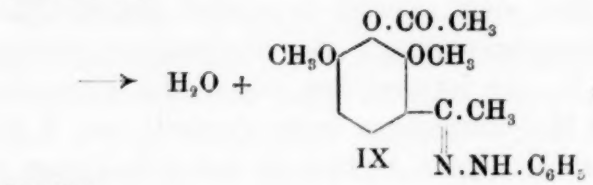
VIII

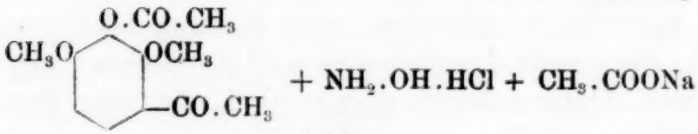
Aus dem Acetyl-trioxy-acetophenon-dimethyläther entsteht beim Erwärmen mit Natronlauge der 2,3,4-Trioxy-acetophenon-dimethyläther-2,4. Die Konstitution der genannten Verbindungen ergibt sich aus den folgenden Reaktionen:

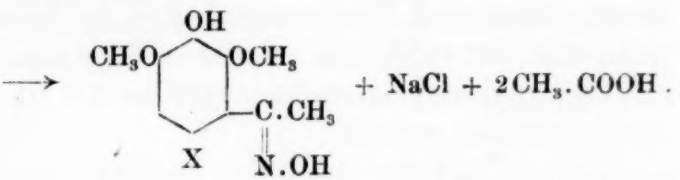
1. Das Keton gibt mit Phenylhydrazin ein Phenylhydrazon (IX) und mit Hydroxylamin unter Abspaltung der Acetylgruppe ein Oxim (X):

[1]) Ob der Eintritt der Acetylgruppe in den Kern wirklich unter dem Einfluß des zwischendurch gebildeten Schwefelsäure–Essigsäureanhydrids erfolgt, ist nach der neuesten Mitteilung von M. Bergmann und Fr. Radt über die Verbindungen von Schwefelsäure mit Benzoesäurechlorid und -anhydrid nicht mehr sicher, vgl. Ber. 54, 1652 (1921).

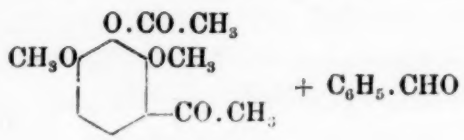


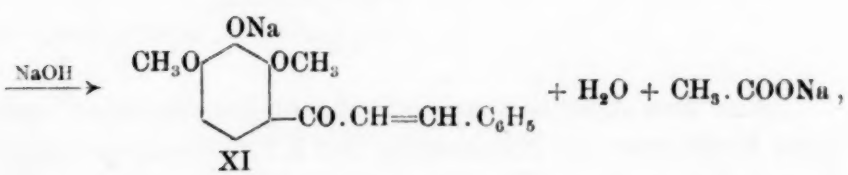






2. Unter dem Einfluß von Natronlauge vereinigt sich 3-Acetyl-2,3,4-trioxy-acetophenon-dimethyläther-2,4 mit Benzaldehyd unter Abspaltung der Phenolacetylgruppe zur entsprechenden Benzylidenverbindung (XI):

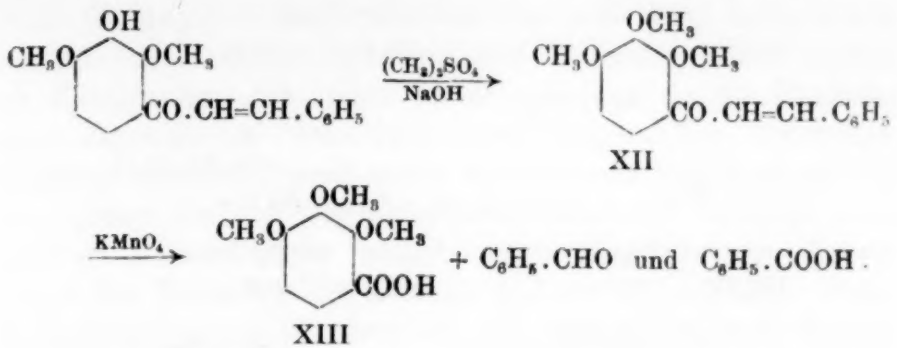




die ein Mol Brom addiert.

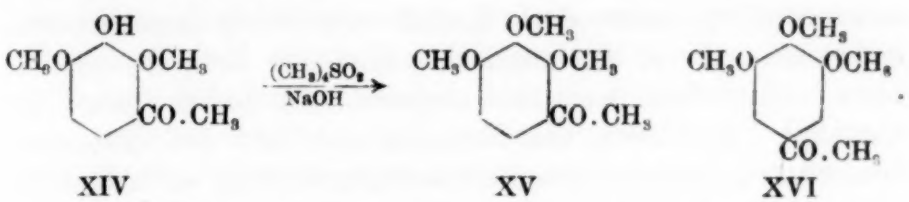
3. Benzyliden-2,3,4-trioxy-acetophenon-dimethyläther-2,4 (XI) liefert beim Schütteln mit Dimethylsulfat und Natronlauge Benzyliden-2,3,4-trioxy-acetophenon-trimethyläther (XII), der bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in den von Will[1]) beschriebenen, bei 99° schmelzenden Trimethyläther der 2,3,4-Trioxy-benzoesäure (XIII), deren Struktur sicher gestellt ist, und in Benzaldehyd bzw. Benzoesäure übergeht:

[1]) Ber. 21, 2020 (1888).



Die direkte Oxydation des Acetyltrioxyacetophenondimethyläthers zur Isosyringasäure gelang bisher nicht, entweder wurde die Verbindung überhaupt nicht verändert, oder aber bis zur Oxalsäure abgebaut.

4. Beim Methylieren mit Natronlauge und Dimethylsulfat geht 2,3,4-Trioxy-acetophenon-dimethyläther-2,4 (XIV) in den flüssigen Gallacetophenon-trimethyläther (XV) von David und v. Kostanecki[1]) über:



XIV XV XVI

Den gleichen Gallacetophenon-trimethyläther erhielten wir beim Methylieren von Gallacetophenon-Merck, während der isomere 3,4,5-Trioxy-acetophenon-trimethyläther (Formel XVI) nach den Untersuchungen von Mauthner[2]) bei 72° schmilzt. Der Gallacetophenon-dimethyläther (Formel XVII) schmilzt merkwürdigerweise bei der gleichen Temperatur wie sein Isomeres (Formel XVIII), das David und v. Kostanecki[3]) durch teilweises Methylieren von Gallacetophenon und Perkin und Weizmann[4]) aus Pyrogallol-trimethyläther mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid erhielten, nämlich bei 78—80°.

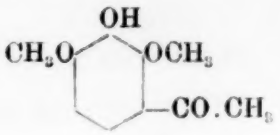
---

[1]) Ber. **36**, 125 (1903).

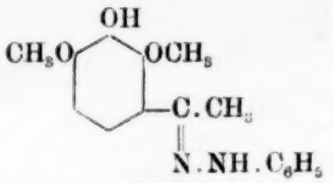
[2]) Dies. Journ. [2] **82**, 275 (1910); Chem. Zentralbl. **1910**, II, 1139.

[3]) Ber. **36**, 125 (1903).

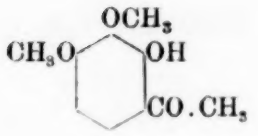
[4]) Proc. **22**, 269 (1906); Soc. **89**, 1649 (1906); Chem. Zentralbl. **1907**, I, 407.



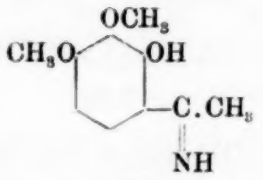
XVII



XVIIa



XVIII



XVIIIa

Während aber das Phenylhydrazon unseres Gallacetophenon-dimethyläthers (Formel XVIIa) bei 108° schmilzt, liegt der Schmelzpunkt des Phenylhydrazons des Isomeren (XVIII a) nach den Angaben von Perkin und Weizmann bei 171°.

Die glatte Bildungsweise von 3-Acetyl-gallacetophenon-dimethyläther-2,4 aus Pyrogallol-dimethyläther-1,3 und Essigsäureanhydrid unter dem Einfluß von wenig konzentrierter Schwefelsäure war überraschend, denn zur Zeit, als wir die oben mitgeteilten Versuche abgeschlossen hatten, war eine ähnliche Einwirkung von Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Spuren konzentrierter Schwefelsäure wohl auf Alkaloide, nicht aber auf einfache Phenoläther, insbesondere auf solche mit einer noch freien Oxygruppe bekannt. So hatten Knoll & Co.[1]) Morphin und Kodein mit Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure im Kern acetyliert. L. Knorr, Hörlein und Staubach[2]) bestätigten später die Angaben von Knoll & Co. und dehnten deren Methode auf das Isokodein, Pseudokodein und Isopseudokodein aus. Diesen Alkaloiden analog verhält sich nach E. Deyhle[3]) Narkotin, und W. Schneider und K. Schroeter[4]) erhielten aus Papaverin mit sulfoessigsäurehaltigem Essigsäureanhydrid ein Acetopapaverin. Erst im letzten Hefte der Berichte beschreiben W. Schneider und

[1]) D.R.P. Nr. 175068 (1908); D.R.P. Nr. 185601.

[2]) Ber. 42, 3511 (1909).

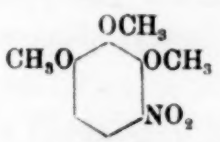
[3]) Inaug.-Diss. Frankfurt a/M. 1919. Beitrag zur Kenntnis des Narkotins.

[4]) Ber. 53, 1459 (1920).

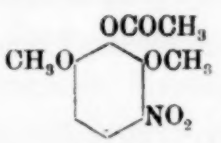
H. F. W. Meyer[1]) die Herstellung von p-Methoxy-acetophenon aus Anisol, Essigsäureanhydrid und Sulfoessigsäure, letztere als Katalysator. Sie teilen ferner mit, daß sie die Reaktion ganz allgemein auf Phenoläther, auch mehrwertige, übertragen konnten, während Phenol selbst unter diesen Bedingungen nur das Acetat gibt. Pyrogallol-dimethyläther-1,3 vereinigt nach unseren Feststellungen mithin entsprechend seiner Konstitution das Verhalten des Phenols und der Phenoläther. Seine Hydroxylgruppe wird acetyliert und gleichzeitig tritt Substitution des in p-Stellung zu der einen und o-Stellung zur anderen Methoxygruppe befindlichen Wasserstoffatoms durch eine Acetylgruppe ein.

Wir haben schließlich Acetyl-pyrogallol-dimethyläther-1,3 durch einfaches Kochen von Pyrogallol-dimethyläther mit Essigsäureanhydrid hergestellt und diesen dann nitriert. Die Nitrierung des nicht acetylierten Pyrogallol-dimethyläthers-1,3 gelingt wegen seiner starken Neigung, in Coerulignon überzugehen, nicht. Je nach den Versuchsbedingungen erhielten wir einen Mononitro- und Dinitro-acetyl-pyrogallol-dimethyläther, deren Nitrogruppenzahl durch Titration ermittelt wurde. Beim Verseifen mit Alkalilauge wurden der entsprechende Mononitro- und Dinitro-pyrogallol-dimethyläther erhalten.

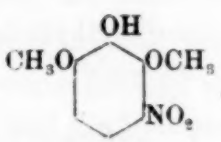
Da der Nitro-pyrogallol-dimethyläther beim Behandeln mit Dimethylsulfat und Natronlauge in den bei 42° schmelzenden Nitro-pyrogallol-trimethyläther übergeht, dessen Formel XIX von Einhorn, Cobliner und Pfeiffer[2]) festgelegt ist, so kommt unserem Nitro-acetyl-pyrogallol-dimethyläther die Formel XX und dem hieraus erhaltenen Nitro-pyrogallol-dimethyläther die Formel XXI zu:



XIX



XX

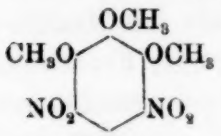


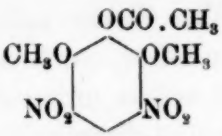
XXI

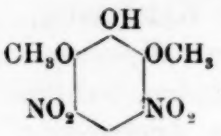
Der Dinitro-pyrogallol-dimethyläther gibt mit Dimethylsulfat und Natronlauge den Dinitro-pyrogallol-trimethyläther (XXII)

[1]) Ber. 54, 1484 (1921).
[2]) Ber. 37, 100 (1904).

von Thoms und Siebeling[1]); seiner Acetylverbindung kommt mithin die Formel XXIII und ihm selbst die Formel XXIV zu:


XXII


XXIII


XXIV

Obgleich der Nitro-acetyl-pyrogallol-dimethyläther (XX) auch von den üblichen chemischen Reduktionsmitteln leicht reduziert wird, so bedienten wir uns zur Gewinnung des Amino-acetyl-pyrogallol-dimethyläthers (analog XX) doch der Einfachheit wegen der elektrochemischen Reduktionsmethode. Wir konnten sowohl den salzsauren Amino-acetyl-pyrogallol-dimethyläther als auch den Acetyl- und Benzoyl-amino-acetyl-pyrogallol-dimethyläther isolieren. Salzsaurer Amino-acetyl-pyrogallol-dimethyläther läßt sich nur langsam diazotieren, die Diazoverbindung kuppelt aber in normaler Weise mit β-Naphtol und R-Salz.

Dinitro-acetyl-pyrogallol-dimethyläther (XXIII) läßt sich zwar auf elektrochemischem Wege ebenfalls glatt in das entsprechende Diamin (analog XXIII) verwandeln, doch gelang es bisher nicht, dessen salzsaures Salz oder das Diamin selbst in analysenreiner Form zu gewinnen.

Versuchsteil.

Den Pyrogallol-dimethyläther-1,3 für die im folgenden beschriebenen Versuche erhielten wir von dem Verein für chemische Industrie in Mainz, dem wir auch an dieser Stelle herzlichst für dieses Entgegenkommen danken. — Der Pyrogallol-dimethyläther-1,3 schmolz nach dem Umkrystallisieren bei 54—55°.[2])

1. 3-Acetyl-2,3,4-trioxy-acetophenon-dimethyläther-2,4 (VIII) (Acetylgallacetophen-2,4-dimethyläther).

Als eine Mischung von 500 g Pyrogalloldimethyläther, 1000 g Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen Schwefelsäure

[1]) Ber. 44, 2121 (1911).
[2]) Graebe u. Hess, Ann. Chem. 340, 235 (1905).

mehrere Stunden am Rückflußkühler gekocht und die Reaktionsflüssigkeit fraktioniert destilliert wurde, ging nach dem Absieden des unveränderten Essigsäureanhydrids und der Essigsäure Acetylpyrogalloldimethyläther über, während ein beträchtlicher Rückstand im Kolben blieb, der, aus heißem Alkohol umkrystallisiert, bei 110—111° schmelzende Blättchen, den unten beschriebenen Acetyl-trioxy-acetophenon-dimethyläther liefert.

Einfacher erhält man diese Verbindung folgendermaßen: Eine Lösung von 50 g Acetyl-pyrogallol-dimethyläther in 100 ccm Essigsäureanhydrid wurde mit 5 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt und $1^1/_2$ Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit wurde ohne vorheriges Absieden des Essigsäureanhydrids so lange mit Wasserdampf behandelt, bis sich das Essigsäureanhydrid zersetzt und sich das Reaktionsprodukt ölig abgeschieden hatte. Beim Abkühlen erstarrte es krystallin und wurde nach dem Absaugen durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heißem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle in farblosen Blättchen vom Schmp. 110—111° erhalten.

0,328 g gaben 0,7266 g CO_2 und 0,1745 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{14}O_5$:		Gefunden:
C	60,5	60,4 %
H	5,9	5,9 „ .

Acetyl-gallacetophenon-dimethyläther ist sehr schwer löslich in kaltem, schwer löslich in heißem Wasser und leicht löslich in Eisessig und heißem Alkohol.

2. 3-Acetyl-2,3,4-trioxy-acetophenon-dimethyläther-2,4-phenylhydrazon (IX).

12 g Acetyl-trioxy-acetophenon-dimethyläther wurden nach dem Lösen in 30 ccm warmem Eisessig mit einer Lösung von 6 g Phenylhydrazin in 20 ccm Eisessig versetzt und die Mischung 3 Tage sich selbst überlassen. Nach Zusatz von soviel Wasser, daß die Flüssigkeit gerade noch klar blieb, schied sich beim Impfen mit Krystallen des Phenylhydrazons eine reichliche Krystallisation von Phenylhydrazon ab, das aus verdünntem Alkohol und 50 prozent. Essigsäure umkrystallisiert, in gelben, bei 107—108° schmelzenden Krystallen erhalten wurde. In

Wasser ist das Phenylhydrazon nicht löslich, leicht löst es sich in Alkohol und in Eisessig. An der Luft hält sich das Phenylhydrazon nicht und muß in einer Kohlensäureatmosphäre aufbewahrt werden.

0,1966 g gaben 15,25 ccm N_2 bei 18° und 761 mm.
0,1621 g „ 12,65 ccm N_2 bei 17° und 760 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{20}O_4N_2$:		Gefunden:	
N	8,54	9,1	9,2 %.

In kleinen Mengen erhält man das Phenylhydrazon sehr rasch in krystalliner Form, wenn man etwas Acetyl-trioxy-acetophenon-dimethyläther im Reagenzrohr schmilzt, mit einigen Tropfen Phenylhydrazin versetzt und die noch einige Zeit erwärmte Mischung nach dem Erkalten mit warmer verdünnter Salzsäure digeriert.

3. 2,3,4-Trioxy-acetophenon-dimethyläther-2,3-oxim (X).

8 g Acetyl-gallacetophenon-dimethyläther wurden mit 2 g krystallisiertem Natriumacetat, 4 g Hydroxylaminchlorhydrat, 20 ccm Wasser und 40 ccm Methylalkohol 2 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die beim Eingießen der Reaktionsflüssigkeit in 150 ccm Wasser sich abscheidenden Krystalle wurden nach dem Auswaschen mit Wasser, aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert, in farblosen Krystallen vom Schmp. 112° erhalten. Das Oxim löst sich leicht in Alkohol und auch in Natronlauge. Die Analyse zeigt, daß bei der Oximierung die Acetylgruppe abgespalten wurde.

0,0986 g gaben 5,8 ccm N_2 bei 20,5° und 756 mm.
0,2048 g „ 12,04 ccm N_2 bei 20° und 761 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{13}O_4N$:		Gefunden:	
N	6,6	6,7	6,5 %.

$C_{12}H_{15}O_5N$ (Acetylgallacetophenondimethylätheroxim):
Ber. 5,53 % N.

4. Benzyliden-2,3,4-trioxy-acetophenon-dimethyläther-2,3 (XI).

5 g Acetyl-trioxy-acetophenon-dimethyläther wurden in 50 ccm Normalnatronlauge unter Erwärmen gelöst und die ab-

gekühlte Lösung nach Zusatz von 2,3 g Benzaldehyd und einer Lösung von 0,5 g Ätznatron in 5 ccm Wasser 2 Stunden lang geschüttelt. Die entstandene tief braunrote Lösung blieb noch 20 Stunden in der Kälte stehen und wurde dann mit so viel Eisessig versetzt, daß der zuerst ausfallende Niederschlag wieder in Lösung ging. Die zum Sieden erhitzte Flüssigkeit wurde nun mit so viel Wasser versetzt, daß sie beim Kochen noch gerade klar blieb. Beim Abkühlen fiel zuerst ein Öl aus, bald aber bildeten sich Krystalle, die abgesaugt, mit Wasser gewaschen und dann getrocknet wurden. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 4 g. Nach dem Umkrystallisieren aus einer Mischung von gleichen Teilen Benzol und Ligroin schmolz die Benzylidenverbindung bei 78°. In Wasser löst sich die Verbindung nicht, dagegen leicht in Alkohol, Eisessig und Äther. Mit konzentrierter Schwefelsäure oder Salzsäure färbt sie sich orangerot und gibt mit verdünnter Natronlauge eine rote Lösung. Konzentrierte Kalilauge färbt die Benzylidenverbindung dunkelrot, ohne daß Lösung eintritt; es bildet sich wohl ein in konzentrierter Kalilauge schwer lösliches Kalisalz.

0,2026 g gaben 0,5335 g CO_2 und 0,1029 g H_2O.
0,2058 g „ 0,5412 g CO_2 „ 0,1052 g H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{16}O_4$:		Gefunden:	
C	71,8	71,8	71,7 %
H	5,64	5,64	5,7 „ .

Die Kondensation von Acetyl-gallacetophenon-dimethyläther mit Benzaldehyd unter dem Einfluß von gasförmiger Salzsäure in alkoholischer Lösung führte zu einer dunkelroten Flüssigkeit, aus der infolge starker Verharzung Krystalle nicht erhalten werden konnten.

5. Dibromid des Benzyliden-2,3,4-trioxy-acetophenon-dimethyläthers-2,3,

$(HO).(CH_3O)_2:C_6H_2.CO.CHBr—CHBr.C_6H_5$.

Zu einer Lösung von 5 g Benzyliden-trioxy-acetophenon-dimethyläther in 40 ccm Äther wurde so lange 10 prozent. ätherische Bromlösung gegeben, bis die braune Farbe bestehen blieb. Nach kurzer Zeit schied sich das Dibromid ab und wurde nach dem Absaugen, Waschen mit Äther und Um-

krystallisieren aus Methylalkohol in bei 147—150° — unter Zersetzung — schmelzenden Krystallen erhalten.

4,557 mg gaben 7,67 mg CO_2 und 1,42 mg H_2O.
3,438 mg „ 5,78 mg CO_2 „ 1,12 mg H_2O.
4,881 mg „ 4,184 mg AgBr.
4,587 mg „ 3,94 mg AgBr.

Berechnet für $C_{17}H_{16}O_4Br_2$:		Gefunden:	
C	46	45,9	45,9 %
H	3,5	3,5	3,6 „
Br	36	36,5	36,6 „

6. Benzyliden-2,3,4-trioxy-acetophenon-trimethyläther (XII).

10 g Benzyliden-2,3,4-trioxy-acetophenon-dimethyläther-2,4 wurden in 100 ccm Normalnatronlauge gelöst und so lange mit Dimethylsulfat, das allmählich zugefügt wurde, geschüttelt, bis die rote Farbe der Lösung verschwunden war. Die abgeschiedenen gelben Krystalle wurden nach dem Absaugen durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol vom Schmp. 71—72° erhalten. Die Verbindung löst sich leicht in Aceton, Chloroform, Eisessig, schwer in kaltem Alkohol und Ligroin und fast gar nicht in Wasser.

0,2611 g gaben 0,686 g CO_2 und 0,1457 g H_2O.
0,2004 g „ 0,5257 g CO_2 und 0,1116 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{18}O_4$:		Gefunden:	
C	72,5	71,6	71,5 %
H	6,1	6,2	6,2 „

7. 2,3,4-Trioxy-benzoesäure-trimethyläther (XIII).

Zu einer Lösung von 3 g Benzyliden-trioxy-acetophenon-trimethyläther in 100 g Aceton werden allmählich unter Wasserkühlung 6 g in 300 g Aceton gelöstes Kaliumpermanganat gegeben. Die noch rot gefärbte Oxydationsflüssigkeit wurde nach dem Entfärben mit Natriumbisulfitlösung durch Destillation vom Aceton befreit und der verbleibende Rückstand nach Ansäuern mit Salzsäure der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei Benzaldehyd und Benzoesäure übergingen. Die im Destillationskolben verbleibende Verbindung wurde in Soda gelöst, die Lösung filtriert und mit Schwefelsäure angesäuert.

Das abgeschiedene Öl erstarrte beim Abkühlen mit Eis krystallin. Es wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet, erst aus Petroläther und dann aus Wasser umkrystallisiert. So wurde entsprechend den Angaben von Will[1]) der bei 99° schmelzende 2,3,4-Trioxy-benzoesäure-trimethyläther erhalten.

8. 2,3,4-Trioxy-acetophenon-dimethyläther-2,4 (XIV und XVII).

26 g Acetyl-2,3,4-trioxy-acetophenon-dimethyläther-2,4 wurden unter Erwärmen auf dem Wasserbade in 200 ccm doppelt normaler Natronlauge gelöst und die erhaltene Lösung nach dem Abkühlen mit Salzsäure angesäuert. Es schied sich ein alsbald krystallisierendes Öl ab, dem bei längerem Stehen farblose Krystalle folgten. Die Abscheidungen wurden nach dem Absaugen unter Zusatz von Tierkohle mehrfach aus heißem Wasser umkrystallisiert und so in farblosen Krystallen vom Schmp. 79—80° erhalten. Trioxy-acetophenon-dimethyläther löst sich leicht in Alkohol, Eisessig, Chloroform und Äther.

0,2033 g gaben 0,4613 g CO_2 und 0,1158 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_4$:		Gefunden:
C	61,2	61,9 %
H	6,1	6,3 „ .

9. 2,3,4-Trioxy-acetophenon-dimethyläther-(2,4)-phenylhydrazon (XVIIa).

4 g Trioxy-acetophenon-dimethyläther wurden nach dem Lösen in 10 ccm Eisessig mit einer Lösung von 2,2 g Phenylhydrazin in 10 ccm Eisessig versetzt und die Mischung eine Woche lang stehen gelassen. Nach dem Erwärmen auf 50° wurde so viel Wasser zu der Flüssigkeit gegeben, daß sie gerade noch klar blieb; beim Abkühlen schied sie das Phenylhydrazon in gelben Nadeln ab. Da sich das Phenylhydrazon an der Luft schon nach kurzer Zeit in ein braunes Harz verwandelt, so kann es, ohne Zersetzung zu erleiden, nur im Kohlensäurestrom getrocknet und unter Kohlensäure aufbewahrt

[1]) Ber. 21, 2020 (1888).

werden. Es schmilzt bei 108—110°, ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Eisessig.

3,915 mg gaben 9,6 mg CO_2 und 2,07 mg H_2O.
4,179 mg „ 10,3 mg CO_2 „ 2,32 mg H_2O.
4,477 mg „ 0,389 ccm N_2 bei 19° und 755 mm.
2,428 mg „ 0,214 ccm N_2 bei 20° „ 752 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{18}O_3N_2$:		Gefunden:	
C	66,7	66,9	66,95 %
H	6,3	5,9	6,2 „
N	9,8	10,1	10,2 „ .

10. 2,3,4-Trioxy-acetophenon-trimethyläther (XV).

5 g Acetyl-trioxy-acetophenon-dimethyläther wurden in 80 ccm Kalilauge (1 : 2) gelöst und so lange mit Dimethylsulfat geschüttelt, bis ein neuer Zusatz von Dimethylsulfat die Menge des gebildeten Öles nicht mehr vermehrte. Das entstandene Öl wurde mit Äther aufgenommen, der ätherische Auszug mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet, vom Äther befreit und der Rückstand im Vakuum destilliert. Das farblose Öl erstarrte zwar in einer Kältemischung, schmolz aber bei 15—17° wieder.

Trioxy-acetophenon-trimethyläther, aus Gallacetophenon-Merck hergestellt, verhielt sich ebenso wie der aus dem 2,3,4-Trioxy-acetophenon-dimethyläther erhaltene Trimethyläther.

11. Acetyl-pyrogallol-dimethyläther-1,3, $(CH_3O)_2.C_6H_2.O.COCH_3$.

500 g Pyrogallol-dimethyläther-1,3 wurden mit 1000 g Essigsäureanhydrid 6 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Dann wurde aus der Mischung die Essigsäure und das überschüssige Anhydrid abdestilliert. Der Rückstand krystallisierte langsam nach dem Impfen mit Acetyl-pyrogallol-dimethyläther-1,3 und wurde in Alkohol aufgelöst, aus dem er durch allmähliches Fällen mit Wasser und Impfen in weißen Krystallplättchen vom Schmp. 53,5° gewonnen wurde.

12. 4-Nitro-2-acetyl-pyrogallol-dimethyläther-1,3 (XX).

30 g pulverisierter Acetyl-pyrogallol-dimethyläther wurden ziemlich schnell — doch wurde durch Kühlung mit Wasser

oder Eis Sorge getragen, daß die Temperatur der Reaktionsflüssigkeit unter 20° blieb — in eine Mischung aus 10 ccm rauchender Salpetersäure (D. 1,5) und 90 ccm konzentrierte Salpetersäure (D. 1,4) eingetragen. Die dunkelgrüne Lösung schied beim Eingießen in 500 ccm Wasser ein dunkelgrünes Öl ab, das sich bald in eine gelbrote krystalline Masse verwandelte. Sie wurde abgesaugt und aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle wiederholt umkrystallisiert, bis der Schmelzpunkt der erhaltenen Krystalle bei 92—93° konstant blieb. Der Mononitro-acetyl-pyrogallol-dimethyläther sieht gelbrot aus, er löst sich nicht in Wasser, leichter wird er von Eisessig, leicht von Aceton und Chloroform aufgenommen.

0,218 g gaben 0,3982 g CO_2 und 0,094 g H_2O.
0,3432 g „ 18,29 ccm N_2 bei 25° und 755 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_6N$:		Gefunden:
C	49,8	49,8 %
H	4,56	4,8 „
N	5,7	5,9 „ .

Bestimmung der Nitrogruppe im 4-Nitro-2-acetyl-pyrogallol-dimethyläther-1,3.

Die Titration der Nitrogruppe erfolgte mit Zinnchlorür und Jodlösung in der in Hans Meyer, „Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen“ [1]) S. 916 angegebenen Form. Angewandt:

0,1912 g verbrauchten 49,5 ccm $^1/_{10}$-n. $SnCl_2$ = 19,8 % NO_2.
0,2430 g „ 59,5 ccm $^1/_{10}$-n. $SnCl_2$ = 18,7 „ NO_2.

Berechnet 19,1 % NO_2 für eine Nitrogruppe.

13. 4-Nitro-pyrogallol-dimethyläther-1,3 (XXI).

25 g 4-Nitro-2-acetyl-pyrogallol-dimethyläther-1,3 wurden mit 400 ccm Normalnatronlauge auf dem Wasserbade erwärmt und die erhaltene dunkelrote Lösung nach dem Abkühlen mit Salzsäure angesäuert. Der 4-Nitro-pyrogallol-dimethyläther-1,3 schied sich in langen dünnen, gelben Nadeln ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser zwischen 67° und 68° schmolzen. Nitro-pyrogallol-dimethyläther löst sich leicht in heißem, schwer

[1]) 3. Auflage, Berlin 1916.

in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Eisessig, Aceton und Chloroform. Aus Wasser umkrystallisiert enthält der Nitro-pyrogallol-dimethyläther ein Molekül Krystallwasser, welches erst zwischen 100—120° vollständig entweicht.

1,031 g gaben 0,0902 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_9O_5N.H_2O$:		Gefunden:
H_2O	8,29	8,73 %.

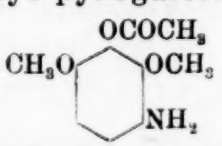
0,2623 g gaben 0,4645 g CO_2 und 0,1102 g H_2O.
0,2737 g „ 16,75 ccm N_2 bei 18,5° und 760 mm.

Berechnet für $C_8H_9O_5N$:		Gefunden:
C	48,2	48,3 %
H	4,5	4,7 „
N	7,0	7,2 „ .

14. 4-Nitro-pyrogallol-trimethyläther-1,2,3 (XIX).

10 g 4-Nitro-pyrogallol-dimethyläther-1,3 wurden in einem Überschuß von doppelt normaler Natronlauge gelöst und unter ständigem Schütteln so lange mit Dimethylsulfat in kleinen Mengen versetzt, bis die Flüssigkeit ihre rotbraune Farbe verloren und gelbe Krystalle abgeschieden hatte. Diese wurden abgesaugt und aus heißem Alkohol umkrystallisiert. So zeigten sie blaßgelbe Farbe und den von Einhorn, Cobliner und Pfeiffer[1]) angegebenen Schmelzpunkt von 44°. Die Nitroverbindung löst sich nicht in Wasser, mäßig in Alkohol.

15. 4-Amino-2-acetyl-pyrogallol-dimethyläther-1,3.



Die Reduktion wurde auf elektrochemischem Wege in der bekannten Weise ausgeführt. Als Kathode diente ein Kupferdrahtnetz, als Anode ein Bleiblech, beide waren durch eine Tonzelle voneinander getrennt. Anodenflüssigkeit war 20 prozentige Schwefelsäure, die Kathodenflüssigkeit hatte folgende Zusammensetzung: 20 g 4-Nitro-2-acetyl-pyrogallol-dimethyläther-1,3, 75 ccm Alkohol, 15 ccm konzentrierte Salzsäure und 1 ccm Zinnchlorürlösung (15 g Zinn in 100 ccm enthalten). Sie

[1]) Ber. 37, 100 (1904).

wurde heiß in den Raum zwischen Tonzelle und Becherglas eingefüllt und ihr bei einer Badtemperatur von etwa 50° statt der theoretisch für die Reduktion zum Amin nötigen Strommenge von 840 A-Min. 1425 A-Min. (Spannung 8 Volt, Stromstärke 5 A) zugeführt. Die Wasserstoffentwicklung und Zinnabscheidung begann nach Zufuhr der berechneten Strommenge. Die sich anfänglich schwarzbraun färbende Kathodenlösung wurde gegen Ende der Elektrolyse blau und schied eine reichliche Krystallisation von farblosem salzsauren 4-Amino-2-acetyl-pyrogallol-dimethyläther-1,3 ab. Er wurde abgesaugt und nach dem Waschen mit Alkohol im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Das Filtrat hiervon wurde im Kohlensäurestrom unter vermindertem Druck eingeengt und der rohe salzsaure 4-Amino-2-acetyl-pyrogallol-dimethyläther-1,3 folgendermaßen gereinigt:

5 g rohes Chlorhydrat wurden in 45 ccm siedendem Methylalkohol gelöst und das wieder zum Sieden erhitzte Filtrat so lange mit Äther versetzt, bis die Krystallabscheidung begann, die durch Abkühlen vervollständigt wurde. Die Krystalle wurden abgesaugt, mit einer Alkohol–Äthermischung (1 : 1) gewaschen und im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet.

Salzsaurer 4-Amino-2-acetyl-pyrogallol-dimethyläther-1,3 sieht rein weiß aus, schmilzt bei 210° unter Zersetzung und löst sich ziemlich leicht in kaltem Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, schwerer in Salzsäure und fast gar nicht in Äther. Das trockene Chlorhydrat ist sehr gut haltbar, während seine Lösungen sehr bald ihre Farbe ändern.

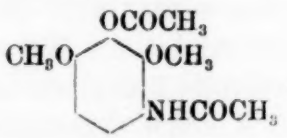
Der salzsaure 4-Amino-2-acetyl-pyrogallol-dimethyläther läßt sich diazotieren, wenn auch die Einwirkung der salpetrigen Säure (aus HCl und $NaNO_2$) nur langsam erfolgt. Die Diazoniumlösung gibt mit alkalischer β-Naphtollösung eine rote Azoverbindung, die, aus heißem Alkohol umkrystallisiert, in metallisch glänzenden Nadeln vom Schmp. 165—166° erhalten wurde. Mit R-Salz liefert die Diazoniumverbindung einen Wolle färbenden, dunkelroten Farbstoff.

4,34 mg gaben 7,63 mg CO_2 und 2,21 mg H_2O.
5,68 mg „ 9,96 mg CO_2 „ 2,82 mg H_2O.
5,64 mg „ 3,38 mg AgCl.
5,132 mg „ 3,09 mg AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_{13}O_4N.HCl$:		Gefunden:	
C	48,2	48,	47,8 %
H	5,7	5,7	5,6 „
Cl	14,3	14,8	14,9 „ .

Zur Herstellung des freien 4-Amino-2-acetyl-pyrogallol-dimethyläthers-1,3 wurden 2 g des salzsauren Salzes in Wasser gelöst und die auf Zusatz von überschüssigem Natriumbicarbonat trüb gewordene Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt. Das beim Abdestillieren des Äthers aus dem mit Natriumsulfat getrockneten Ätherauszug hinterbleibende zähe Öl wurde auch nach wochenlangem Stehen in der Kälte und Abkühlen mit Eis–Kochsalzmischung nicht fest, sondern nahm eine immer dunkler werdende Farbe an.

16. 4-Acetylamino-2-acetyl-pyrogallol-dimethyl-äther-1,3,

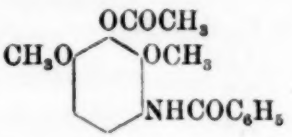


Zu einer Lösung von 2 g Amino-acetyl-pyrogallol-dimethyläther–Chlorhydrat wurden erst 2 g krystallisiertes Natriumacetat und dann $1^1/_2$ ccm Essigsäureanhydrid gegeben und die Mischung geschüttelt. Nach ganz kurzer Zeit schied sich der feste Acetylamino-acetyl-pyrogallol-dimethyläther in Krystallen ab, die nach dem Absaugen durch Umlösen aus heißem Wasser in farblosen Blättchen vom Schmp. 131—132° erhalten wurden. Die Verbindung wird von kaltem Wasser schwer, von heißem Wasser leicht aufgenommen, auch in Alkohol ist sie leicht löslich.

4,636 mg gaben 9,645 mg CO_2 und 2,54 mg H_2O.
4,29 mg „ 8,885 mg CO_2 „ 2,35 mg H_2O.
2,546 mg „ 0,1254 ccm N_2 bei 18° und 751 mm.
4,994 mg „ 0,250 ccm N_2 bei 19° und 751 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{15}O_5N$:		Gefunden:	
C	56,9	56,8	56,5 %
H	5,9	6,1	6,1 „
N	5,7	5,7	5,8 „ .

17. 4-Benzoylamino-2-acetyl-pyrogallol-dimethyläther-1,3,



Eine Lösung von 2,5 g salzsaurem Amino-acetyl-pyrogallol-dimethyläther in 100 ccm Wasser wurde mit 30 ccm Natronlauge (1 : 2) versetzt und mit 1,5 g Benzoylchlorid geschüttelt. Die abgeschiedenen Krystalle wurden abgesaugt und das Filtrat nochmals mit 1,5 g Benzoylchlorid geschüttelt, wobei eine weitere Krystallmenge erhalten wurde. Das erhaltene Benzoylderivat zeigte nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 150—151°. 4-Benzoylamino-2-acetyl-pyrogallol-dimethyläther-1,3 löst sich schwer in kaltem Alkohol, leicht in Aceton, Eisessig und Chloroform und sehr wenig in Wasser.

4,696 mg gaben 11,94 mg CO_2 und 2,26 mg H_2O.
5,800 mg „ 14,61 mg CO_2 „ 2,58 mg H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{17}O_5N$:		Gefunden:	
C	69,0	69,4	68,7 %
H	5,4	5,4	5,0 „ .

18. 4,6-Dinitro-2-acetyl-pyrogallol-dimethyläther-1,3 (XXIII).

30 g Acetyl-pyrogallol-dimethyläther wurden langsam in 100 ccm rauchende Salpetersäure (D. 1,5—1,525), die mit Eis gekühlt wurden, eingetragen. Nachdem die Flüssigkeit noch eine Viertelstunde unter Kühlung gestanden hatte, wurde sie in Wasser gegossen. Die Nitroverbindung schied sich — je nach den gerade getroffenen Versuchsbedingungen — in verschiedener Form aus, meist als grünes Öl, das sich bald in eine hellgelbe Krystallmasse verwandelte. Sie wurde abgesaugt, gewaschen und mehrmals aus heißem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. So erhält man bei 127—128° schmelzende gelbe Krystalle, die in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol und Eisessig schwer und in Aceton leicht löslich sind.

0,2081 g gaben 0,3218 g CO_2 und 0,0682 g H_2O.
0,2039 g „ 0,3162 g CO_2 „ 0,0658 g H_2O.
0,3482 g „ 30,69 ccm N_2 bei 26° und 754,5 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_8N_2$:		Gefunden:	
C	41,96	42,2	42,3 %
H	3,5	3,6	3,8 „
N	9,8	9,7	— „ .

Die Bestimmung der Anzahl Nitrogruppen wurde in derselben Weise ausgeführt, wie unter Nr. 12 angegeben wurde.

0,1959 g verbrauchten 80 ccm $^1/_{10}$-n. Stannochloridlösung = 31,24 % NO_2. Berechnet für 2 Nitrogruppen: 32,17 % NO_2.

19. 4,6-Dinitro-pyrogallol-dimethyläther-1,3 (XXIV).

10 g Dinitro-acetyl-pyrogallol-dimethyläther wurden mit 100 ccm Normalnatronlauge auf dem Wasserbade erwärmt, bis vollständige Lösung eingetreten war. Auf Zusatz von Salzsäure fiel der Dinitro-pyrogallol-dimethyläther aus der schwarzrot gefärbten Lösung in gelben Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser bei 162—163° schmolzen. Dinitro-pyrogallol-dimethyläther löst sich in kaltem Wasser schwer, leichter in heißem, leicht in Alkohol und in Eisessig.

0,2132 g gaben 0,3078 g CO_2 und 0,0646 g H_2O.
0,2239 g „ 0,3236 g CO_2 „ 0,0673 g H_2O.
0,2067 g „ 20,55 ccm N_2 bei 21° und 753 mm.
0,2191 g „ 22,15 ccm N_2 bei 20° „ 753 mm.

Berechnet für $C_8H_8O_7N_2$:		Gefunden:	
C	39,3	39,4	39,4 %
H	3,3	3,4	3,3 „
N	11,5	11,4	11,7 „ .

Um eine vollständige Zerstörung des Dinitro-pyrogallol-dimethyläthers zu vermeiden, darf bei der Verseifung seiner Acetylverbindung die Natronlauge nicht stärker, als oben angegeben wurde, angewandt werden.

20. 4,6-Dinitro-pyrogallol-trimethyläther-1,2,3 (XXII).

5 g Dinitro-pyrogallol-dimethyläther wurde in einem Überschuß von doppelt normaler Natronlauge gelöst und so lange unter ständigem Schütteln mit Dimethylsulfat in kleinen Mengen versetzt, bis sich die Farbe der Lösung aufhellte, und sich

der Dinitro-pyrogallol-trimethyläther in Krystallen abschied. Die Methylierung erfolgte sehr langsam, zweckmäßig unterstützt man sie durch zeitweises Erwärmen der Flüssigkeit, doch wird diese auch dann nicht hellgelb. Die abgesaugten Krystalle wurden aus verdünntem Alkohol in hellgelben Krystallen erhalten, die entsprechend den Angaben von Thoms und Siebeling[1]) bei 87—88° schmolzen.

3,159 mg gaben 4,86 mg CO_2 und 1,09 mg H_2O.
4,589 mg „ 0,441 ccm N_2 bei 18° und 757 mm.

Berechnet für $C_9H_{10}O_7N_2$:		Gefunden:
C	41,9	41,97 %
H	3,8	3,86 „
N	10,85	11,2 „ .

Dem Verein für chemische Industrie in Mainz danken wir noch vielmals für Ausführung einer Anzahl von Analysen.

Gießen, Chem. Labor. der Universität, August 1921.

[1]) Ber. 44, 2121 (1911).

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Karlsruhe.

Über Umsetzungsbeeinflussungen durch Substituenten.

7. Mitteilung[1]):

Über die bevorzugten Substitutionspunkte an den Naphtolen und am 1-Aminonaphtalin.

Von

Hartwig Franzen und **Gustav Stäuble.**

(Eingegangen am 23. Januar 1922.)

Vor einiger Zeit[2]) konnten wir zeigen, daß bei der Einwirkung von Brom auf 2-Aminonaphtalin die Punkte 1, 6 und 3 des Kernes bevorzugte Substitutionspunkte sind. Ferner ergab sich, daß 2-Amino das 1-Wasserstoff weit mehr beeinflußt als das an der 6-Stellung haftende und dieses wieder erheblich stärker als das an der 3-Stellung befindliche. Weiter zeigte sich, daß bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf 1,6-Dibrom-2-aminonaphtalin und auf 1,3,6-Tribrom-2-aminonaphtalin lediglich das 1-Brom durch Wasserstoff ersetzt wird, daß also in diesen beiden Körpern der Punkt 1 in bezug auf Wasserstoff ein bevorzugter Substitutionspunkt ist. Auch in diesem Falle wird wieder der an Punkt 1 sitzende Substituent durch Amino weit stärker beeinflußt, als der an Punkt 3 und 6 haftende.

Wir haben nun weiter festzustellen versucht, wie die Verhältnisse bei der Bromierung des 2-Oxynaphtalins liegen, ob auch in diesem Falle die Punkte 1, 6 und 3 bevorzugte Substitutionspunkte sind, was ja von vornherein zu erwarten war.

---

[1]) 6. Mitteilung: Dies. Journ. [2] **102**, 156 (1921).

[2]) Dies. Journ. [2] **101**, 58 (1920).

Bei der Einwirkung von 1 Molekül Brom auf eine Eisessiglösung von 2-Oxynaphtalin entsteht nach Smith[1]) 1-Brom-2-oxynaphtalin. Der Körper liefert bei der Oxydation Phtalsäure; daraus folgt, daß Brom und Hydroxyl am gleichen Kern haften. Durch diesen Befund ist die Konstitution keineswegs einwandfrei bewiesen; sie dürfte aber doch sicher sein, weil die Monochlorierung des 2-Oxynaphtalins und die Monobromierung des 2-Aminonaphtalins in der 1-Stellung erfolgt.

Bei der Einwirkung von 2 Molekülen Brom auf das 2-Oxynaphtalin soll 1,6-Dibrom-2-oxynaphtalin, dessen Konstitution in folgender Weise ermittelt wurde, entstehen. Bei der Oxydation des Körpers bildet sich nach H. C. Armstrong und E. C. Rositter[2]) 4-Bromphtalsäure; das zweite Bromatom ist also in den nicht hydroxylierten Kern, und zwar in die 6- oder 7-Stellung eingetreten. Nun liefert das 1-Chlor-2-oxynaphtalin bei der Einwirkung von 1 Molekül Brom ein Brom-1-chlor-2-oxynaphtalin, in welchem aus Analogiegründen das Bromatom die gleiche Stellung einnehmen dürfte wie das zu zweit eintretende Bromatom in dem Dibrom-2-oxynaphtalin. Wird das Brom-1-chlor-2-oxynaphtalin mit Phosphorpentachlorid destilliert, so entsteht nach H. C. Armstrong und E. C. Rositter[3]) unter Ersatz von Hydroxyl und Brom durch Chlor 1,2,6-Trichlornaphtalin, wodurch sichergestellt sein dürfte, daß jedenfalls in diesem Körper das Bromatom die 6-Stellung einnimmt; damit ist auch wahrscheinlich gemacht, daß in dem Dibrom-2-oxynaphtalin das zu zweit eingetretene Bromatom das 6-Wasserstoffatom substituiert.

Bei der Weiterbromierung des 1,6-Dibrom-2-oxynaphtalins entsteht nach H. C. Armstrong und E. C. Rositter[4]) ein Tribrom-2-oxynaphtalin, dem sie ohne weitere Belege die Formel eines 1,3,6-Tribrom-2-oxynaphtalins zuerteilen; allerdings versehen sie die Formel in bezug auf die 3-Stellung des einen Bromatoms mit einem Fragezeichen. Da nun bei der Weiterbromierung des 2-Oxynaphtalins ein Tetrabromkörper entsteht, in welchem 3 Bromatome an dem hydroxylierten Kern haften, also die Stellung 1,3 und 4 einnehmen, so kann mit Sicher-

[1]) Soc. 35, 789.
[2]) Proc. 7, 33 (1891).
[3]) Proc. 5, 71 (1889).
[4]) Proc. 7, 87 und 89 (1891).

heit nur behauptet werden, daß das zu dritt eingetretene Bromatom die 3- oder 4-Stellung einnimmt.

Bei der Weiterbromierung des Tribrom-2-oxynaphtalins entsteht ein Tetrabrom-2-oxynaphtalin, dem H. C. Armstrong und E. C. Rositter[1]) die Formel eines 1,3,4,6-Tetrabrom-2-oxynaphtalins zuerteilen; bei der Oxydation entsteht 4-Bromphtalsäure; drei Bromatome sind also in den hydroxylierten Kern eingetreten, nehmen also die Stellung 1, 3 und 4 ein, während das vierte das 6- oder 7-Wasserstoffatom substituiert haben kann.

Wie die Zusammenstellung zeigt, geht aus dem bisher vorliegenden Material keineswegs mit Sicherheit hervor, welches die bevorzugten Substitutionspunkte an dem 2-Oxynaphtalin sind.

Wird das 1-Brom-2-oxynaphtalin mit Reduktionsmitteln, z. B. Zinn und Salzsäure oder Zinnoxydulkali, behandelt, so wird das Brom durch Wasserstoff ersetzt und es entsteht 2-Oxynaphtalin. Das Dibromierungsprodukt des 2-Oxynaphtalins, das vermutliche 1,6-Dibrom-2-oxynaphtalin, verliert bei der Behandlung mit Reduktionsmitteln, wie Zinn und Salzsäure oder Zinnchlorür und Salzsäure, ein Bromatom unter Bildung eines Monobrom-2-oxynaphtalins; dieses ist verschieden von dem 1-Brom-2-oxynaphtalin, woraus folgt, daß das 1-Bromatom durch Wasserstoff ersetzt wird, während das zu zweit eingetretene erhalten bleibt. Das neue Monobrom-2-oxynaphtalin, in welchem vermutlich der 6-Bromkörper vorliegt, liefert bei der Destillation mit Phosphorpentachlorid ein Dichlornaphtalin vom Schmp. 140—141°. Aus dem 6-Brom-2-oxynaphtalin muß unter diesen Umständen 2,6-Dichlornaphtalin entstehen:

der Körper soll aber nach den Literaturangaben bei 135° schmelzen. Da zwischen dem von uns beobachteten Schmelzpunkt und dem des 2,6-Dichlornaphtalins nach den Literaturangaben ein recht bedeutender Unterschied vorhanden war, wurde der Körper auch noch aus der 2-Oxynaphtalin-6-sulfosäure hergestellt und es wurde tatsächlich für den so ge-

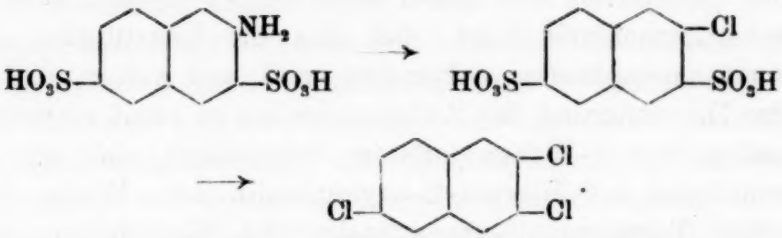
[1]) Proc. 4, 71 (1888).

wonnenen Stoff der Schmp. 135° beobachtet. Eine Mischung mit dem aus Monobrom-2-oxynaphtalin gewonnenen Dichlornaphtalin vom Schmp. 140—141° zeigte aber keine Schmelzpunktserniedrigung, so daß in ihm auch 2,6-Dichlornaphtalin vorliegt. Wahrscheinlich ist, daß der aus der 2-Oxynaphtalin-6-sulfosäure dargestellte Körper durch Spuren fremder Stoffe, die sich nur schwer entfernen lassen, verunreinigt ist und daß dadurch der Schmelzpunkt etwas herabgedrückt wird. Der wahre Schmelzpunkt des 2,6-Dichlornaphtalins dürfte bei 140—141° liegen. Aus der Bildung des 2,6-Dichlornaphtalins bei der Destillation des neuen Monobrom-2-oxynaphtalins mit Phosphorpentachlorid folgt, daß ihm die Konstitution eines 6-Brom-2-oxynaphtalins zukommen muß und weiter, daß das bei der Dibromierung des 2-Oxynaphtalins zu zweit eintretende Bromatom das 6-Wasserstoffatom substituiert, daß also der Dibromkörper 1,6-Dibrom-2-oxynaphtalin ist. Weiter folgt, daß das Tetrabrom-2-oxynaphtalin die Konstitution eines 1,3,4,6-Tetrabromkörpers besitzt, da es ja durch Weiterbromierung aus dem Dibromkörper entsteht.

Bei der Weiterbromierung des 1,6-Dibrom-2-oxynaphtalins entsteht ein Tribrom-2-oxynaphtalin; das zu dritt eingetretene Bromatom kann, wie aus dem vorhergehenden folgt, nur die 3- oder 4-Stellung einnehmen. Bei der Reduktion mit sauren Reduktionsmitteln wird ein Bromatom durch Wasserstoff ersetzt; das neue Dibrom-2-oxynaphtalin ist verschieden von dem durch Dibromierung entstehendem 1,6-Dibrom-2-oxynaphtalin, woraus folgt, daß nicht das zu dritt eingetretene Brom durch Wasserstoff substituiert worden ist. Es kann auch nicht das 6-Bromatom sein, welches durch Wasserstoff ersetzt wurde, denn dieses ist, wie wir uns durch besondere Versuche überzeugten, gegen nascierenden Wasserstoff unempfindlich. Es ist also auch hier wieder das 1-Bromatom durch Wasserstoff ersetzt worden, was ja auch nach den bisherigen Erfahrungen zu erwarten war. Dem neuen Dibrom-2-oxynaphtalin kommt also die Konstitution eines 3,6- oder 4,6-Dibrom-2-oxynaphtalins zu. Um eine Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln zu treffen, wurden sehr viele Versuche unternommen. Zunächst wurde versucht, den Körper durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid oder Phosphorpenta-

bromid in die entsprechenden Trichlor- und Tribromnaphtaline umzuwandeln. Es entstanden aber, soviel auch die Versuchsbedingungen geändert wurden, immer Gemische von halogenierten Naphtalinen, die sich durch Krystallisation nicht trennen ließen, so daß auf diesem Wege keine Entscheidung getroffen werden konnte.

Gelegentlich dieser Versuche wurde, um Vergleichsmaterial zu erhalten, aus der 2-Aminonaphtalin-3,6-disulfosäure über die 2-Chlornaphtalin-3,6-disulfosäure das 2,3,6-Trichlornaphtalin dargestellt:



Der so gewonnene Körper schmolz bei 145°. Der gleiche Stoff wurde auch von Ad. Claus und Otto Schmidt[1]) durch Umsetzung der 2-Oxynaphtalin-3,6-disulfosäure mit Phosphorpentachlorid erhalten; sie geben für die Substanz den Schmelzpunkt 90—91° an. Worin der Grund für diese bedeutende Schmelzpunktsdifferenz liegt, muß vorläufig unentschieden bleiben. Wir halten es für wahrscheinlich, daß einem trichlorierten Naphtalin mit allen Chloratomen in der β-Stellung ein höherer Schmelzpunkt als 90° zukommt.

Es wurde dann versucht, den Körper, in welchem ja wahrscheinlich das 3,6-Dibrom-2-oxynaphtalin vorlag, mit dem 3,6-Dibrom-2-aminonaphtalin von sicherer Konstitution in Verbindung zu setzen:

Zu diesem Zwecke wurde versucht, den Dibromoxykörper durch Einwirkung von Ammoniak bei höherer Temperatur oder mittels der Buchererschen Reaktion in den Dibrom-

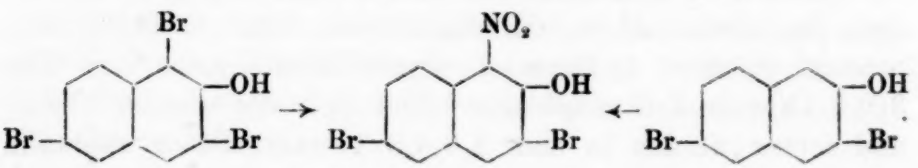
[1]) Ber. 19, 3173 (1886).

aminokörper umzuwandeln und ferner in dem 3,6-Dibrom-2-aminonaphtalin das Amino durch Hydroxyl zu ersetzen. Aber auch diese Versuche schlugen, soviel auch die Versuchsbedingungen geändert wurden, fehl. Es scheint, daß bei höher bromierten Naphtylaminen und Naphtolen sich ein einigermaßen glatten Ersatz von Amino durch Hydroxyl und umgekehrt nicht mehr durchführen läßt.

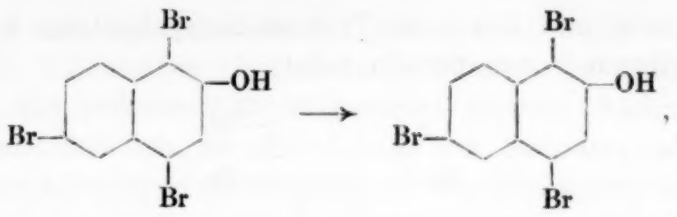
Weiter wurde dann versucht, den Dibromkörper noch weiter zu enthalogenieren, um so eventuell einen Einblick in seine Konstitution zu bekommen. Bei der Bearbeitung der bromierten 2-Amino- und 2-Oxynaphtaline hatte sich gezeigt, daß das zuerst eintretende Bromatom am leichtesten von allen anderen durch Wasserstoff ersetzt wird und es war von vornherein zu erwarten, daß bei Anwendung stärkerer Reduktionsmittel neben dem 1-Bromatom auch das zu zweit eingetretene, also das 6-Bromatom, eliminiert werden würde; es hätte also unter Umständen ein Monobrom-2-oxynaphtalin entstehen können, in welchem das zu dritt eingetretene Brom noch vorhanden war; mit diesem hätten sich dann Konstitutionsbestimmungen möglicherweise leichter ausführen lassen. Als Reduktionsmittel wurde für diesen Zweck Natriumamalgam gewählt und seine Einwirkung sowohl in alkalischer als auch in saurer Lösung untersucht. Läßt man Natriumamalgam in alkalischer Lösung auf das 1,3(?),6-Tribrom-2-oxynaphtalin einwirken, so werden auch tatsächlich zwei Bromatome durch Wasserstoff ersetzt, aber es sind dies nicht das 1- und 6-Bromatom, sondern das zuerst und zu dritt eingetretene, denn als Reduktionsprodukt entsteht 6-Brom-2-oxynaphtalin. Auch aus dem 3(?),6-Dibrom-2-oxynaphtalin bildet sich der gleiche Körper und ferner werden in dem 1,3,4,6-Tetrabrom-2-oxynaphtalin sämtliche Bromatome, mit Ausnahme des in 6-Stellung befindlichen, durch Wasserstoff ersetzt. In saurer Lösung dagegen werden die Bromkörper durch Natriumamalgam überhaupt nicht angegriffen. Auf diesem Wege ließ sich die Konstitutionsbestimmung also auch nicht ausführen. Interessant ist aber jedenfalls, daß die in 1-, 3- und 4-Stellung zum 2-Hydroxyl befindlichen Bromatome bei der Einwirkung von Natriumamalgam in alkalischer Lösung durch Wasserstoff ersetzt werden, während das 6-Bromatom erhalten bleibt. Es kann

dies nicht daran liegen, daß die an der β-Stellung haftenden Bromatome bei der Einwirkung von Natriumamalgam überhaupt nicht angegriffen werden, denn auch das in 3-Stellung befindliche wird ja eliminiert und außerdem überzeugten wir uns noch durch besondere Versuche, daß sowohl das 1-Bromnaphtalin als auch der 2-Körper durch Natriumamalgam in alkalischer Lösung zu Naphtalin reduziert werden. Man muß also annehmen, daß das 6-Brom durch den Einfluß des 2-ständigen Hydroxyls in seiner Umsetzungsfähigkeit mit Wasserstoff aus Natriumamalgam in alkalischer Lösung stark herabgesetzt wird.

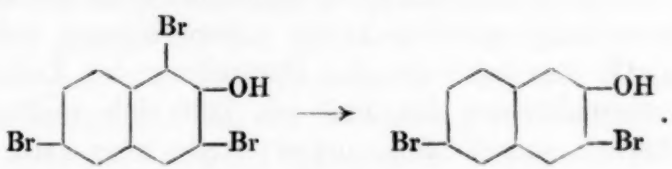
Nachdem auch diese Versuche, die Konstitution des 3(?),6-Dibrom-2-oxynaphtalins und des 1,3(?),6-Tribrom-2-oxynaphtalins sicherzustellen, fehlgeschlagen waren, wurde ein indirekter Weg versucht. Aus Untersuchungen von Johannes Thiele und Th. Zincke und seinen Schülern wissen wir, daß bei der Einwirkung von Salpetrigsäure auf bromierte Phenole leicht ein Bromatom durch Nitro ersetzt wird. Läßt man nun auf eine Eisessiglösung von 1,3(?),6-Tribrom-2-oxynaphtalin Salpetrigsäure einwirken, dann wird ein Bromatom durch Nitro substituiert und es entsteht ein Dibromnitro-2-oxynaphtalin. In diesem Falle ist das 1-Bromatom durch Nitro ersetzt worden, was ja aus Analogiegründen auch zu erwarten war, denn der gleiche Körper entsteht auch bei der Nitrierung des 3(?),6-Dibrom-2-oxynaphtalins mit Salpetersäure:



Es kommt ihm also die Konstitution eines 3(?),6-Dibrom-1-nitro-2-oxynaphtalins zu. Wird der Nitrokörper nun der längeren Einwirkung von Zinnchlorür und Salzsäure in siedender alkoholischer Lösung unterworfen, so lassen sich in der Reaktionsflüssigkeit höchstens Spuren Bromwasserstoff nachweisen. Wäre der Nitrokörper 1-Nitro-4,6-dibrom-2-oxynaphtalin, welche Konstitution ihm ja zukommen müßte, falls der Tribromkörper 1,4,6-Tribrom-2-oxynaphtalin wäre:

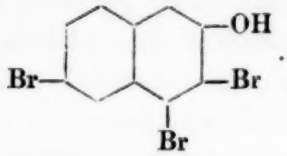


dann hätten sich in der Reaktionsflüssigkeit reichliche Mengen Bromwasserstoff nachweisen lassen müssen, da, wie später zu zeigen ist, in dem zunächst entstehenden Amin das in 4-Stellung zum 1-Amino befindliche Brom bei der Einwirkung von sauren Reduktionsmitteln glatt durch Wasserstoff substituiert wird, während ein in der 3-Stellung zum Hydroxyl haftendes Halogenatom auch den Angriffen des sehr stark wirkenden Reduktionsmittels Jodwasserstoff widersteht. Da nun bei der Reduktion kein Bromwasserstoff gebildet wird, so folgt mit größter Wahrscheinlichkeit, daß das zu dritt eingetretene Bromatom die 3 Stellung besetzt hat. Dies wird ja auch noch dadurch wahrscheinlich gemacht, daß bei der Bromierung von 2-Aminonaphtalin das zu dritt eintretende Bromatom sicher die 3-Stellung einnimmt. Dem fraglichen Tribrom-2-oxynaphtalin und seinem Reduktionsprodukt, dem Dibrom-2-oxynaphtalin, kommen also die Formeln eines 1,3,6-Tribrom-2-oxynaphtalins und eines 3,6-Dibrom-2-oxynaphtalins zu:



Wenn das 1,3,4,6-Tetrabrom-2-oxynaphtalin der Einwirkung von sauren Reduktionsmitteln unterliegt, so wird wiederum ein Bromatom durch Wasserstoff ersetzt und es entsteht ein Tribrom-2-oxynaphtalin. Da es von dem durch direkte Bromierung des 2-Oxynaphtalins erhaltenen 1,3,6-Tribrom-2-oxynaphtalin verschieden ist, kann es nicht das zu viert eingetretene Bromatom sein, welches durch Wasserstoff ersetzt wird; da ferner die an der 3- und 6-Stellung haftenden Bromatome gegen saure Reduktionsmittel unempfindlich sind, muß auch hier wieder das 1-Brom durch Wasserstoff substituiert

worden sein und das neue Tribrom-2-oxynaphtalin kann nur 3,4,6-Tribrom-2-oxynaphtalin sein:



In der gleichen Weise wie das 1-Brom-2-oxynaphtalin wurde auch das 1-Chlor-2-oxynaphtalin der Einwirkung von Zinn und Salzsäure und der von Zinnoxydulkalium unterworfen; während unter diesen Umständen in dem ersten Körper das Brom durch Wasserstoff ersetzt wird, wirken die beiden Reduktionsmittel auf den Chlorkörper nicht ein. Jedoch gelingt die Reduktion beim Kochen mit einer Eisessiglösung von Jodwasserstoff, es wird also auch diesem Falle das 1-Halogen verhältnismäßig leicht von Reduktionsmitteln angegriffen. Bei der Darstellung sowohl des 1-Brom-2-oxynaphtalins als auch des 1-Chlor-2-oxynaphtalins wurden die entstehenden Stoffe noch näher daraufhin untersucht, ob neben den 1-Halogenkörpern noch andere entstehen; es war dies nicht der Fall; das 1-Wasserstoffatom wird also jedenfalls ganz erheblich viel leichter durch Halogen ersetzt als die anderen an den bevorzugten Substitutionspunkten haftenden Wasserstoffatome. Auch bei der Dibromierung des 2-Oxynaphtalins scheinen außer dem 1,6-Dibrom-2-oxynaphtalin kaum andere Körper gebildet zu werden. Ob das auch bei der Darstellung des Tribrom- und des Tetrabromkörpers der Fall ist, läßt sich vorläufig nicht mit Sicherheit entscheiden; sicher dürfte aber sein, daß das 3-Wasserstoffatom leichter durch Brom substituiert wird als das an der 4-Stellung haftende, wie aus der Darstellung des Tribrom- und Tetrabrom-2-oxynaphtalins hervorgeht.

Aus dem Beobachtungsmaterial ergibt sich, daß bei der Einwirkung von Brom auf das 2-Oxynaphtalin die Punkte 1, 6, 3 und 4 bevorzugte Substitutionspunkte sind, und zwar wird das in der 1-Stellung befindliche Wasserstoffatom weit leichter ersetzt als der 6-Wasserstoff und dieser wieder weit leichter als der an der 3-Stellung haftende, während das 4-Wasserstoffatom am schwersten substituiert wird. Bei der Einwirkung von Reduktionsmitteln wie Zinn und Salzsäure, Zinnchlorür

und Salzsäure auf die Bromierungskörper des 2-Oxynaphtalins wird das 1-Bromatom leicht durch Wasserstoff substituiert, während die anderen nicht angegriffen werden. Anders liegen die Verhältnisse bei der Einwirkung von Natriumamalgam in alkalischer Lösung; in diesem Falle werden die an den Punkten 1, 3 und 4 haftenden Bromatome leicht durch Wasserstoff ersetzt, während das 6-Bromatom erhalten bleibt.

Es besteht eine weitgehende Übereinstimmung in dem Einflusse von Amino und Hydroxyl bei der Bromierung von 2-Amino- und 2-Oxynaphtalin, da in beiden Fällen zunächst das 1-Wasserstoffatom, dann das 6- und schließlich das 3-Wasserstoffatom durch Brom ersetzt werden; Amino und Hydroxyl beeinflussen die Wasserstoffatome des Naphtalinkerns in gleicher Weise. Auch bei der Einwirkung von sauren Reduktionsmitteln auf die Bromierungskörper des 2-Amino- und 2-Oxynaphtalins besteht eine vollständige Übereinstimmung in dem Einflusse von Amino und Hydroxyl, da in beiden Fällen lediglich das 1-Bromatom durch Wasserstoff ersetzt wird, während die anderen erhalten bleiben.

Nachdem ermittelt war, welche Punkte des Naphtalinkernes von 2-Amino und 2-Hydroxyl am stärksten beeinflußt werden, wurden die Versuche auf das 1-Amino- und das 1-Oxynaphtalin ausgedehnt.

Von dem einen von uns ist gemeinschaftlich mit Erling Aaslund[1]) gezeigt worden, das sich in das 1-Aminonaphtalin mit Leichtigkeit nur zwei Bromatome einführen lassen. Bekannt ist ferner, daß bei der Einwirkung von anderen Reagentien auf 1-Amino- und 1-Oxynaphtalin wesentlich die 2- und 4-Wasserstoffatome durch Substituenten ersetzt werden; welches von beiden aber leichter der Substitution zugänglich ist, läßt sich nicht mit Sicherheit aus den im Schrifttum vorhandenen Angaben entnehmen; je nach den Reaktionsbedingungen scheint das eine oder das andere leichter substituiert zu werden.

Wird 2,4-Dibrom-1-oxynaphtalin der Einwirkung von Zinn und Salzsäure oder Zinnchlorür und Salzsäure unterworfen, so werden beide Bromatome durch Wasserstoff ersetzt. Ein

---

[1]) Dies. Journ. [2] **95**, 160 (1917).

erheblicher Unterschied in der Reduktionsgeschwindigkeit der beiden Bromatome ist also jedenfalls nicht vorhanden; die Beeinflussung des Hydroxyls erstreckt sich in diesem Falle annähernd gleichmäßig auf beide Halogene, während der Einfluß des 2-ständigen Hydroxyls, bei der Einwirkung des gleichen Reagens, auf das 1-Bromatom erheblich größer war als auf das 6-Bromatom.

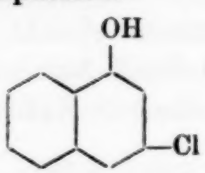
An dieser Stelle möge darauf aufmerksam gemacht sein, daß bei der Bereitung des 2,4-Dibrom-1-oxynaphtalins auf das sorgfältigste darauf zu achten ist, daß der Körper nicht mit kupferhaltigen Geräten in Berührung kommt. Bei den ersten Darstellungen wurde beim Absaugen auf der Nutsche mit sog. Nickelspateln gearbeitet; hierbei färbte sich die vorher farblose Krystallmasse unter Erwärmung dunkel und verschmierte vollständig. Erst als mit Porzellanspateln abgepreßt wurde, war keine Veränderung zu bemerken. Wir sind der Erscheinung etwas näher nachgegangen und fanden, daß schon Spuren von Kupfer hinreichen, um eine alkoholische Lösung von 2,4-Dibrom-1-oxynaphtalin unter Abscheidung eines blauen schwer löslichen Körpers zu zersetzen; es genügt, in eine alkoholische Lösung des Stoffes einen blanken Kupferdraht einen Augenblick einzutauchen, um die Zersetzung einzuleiten.

Das 2-Chlor-1-oxynaphtalin läßt sich durch Zinn und Salzsäure nicht reduzieren, während bei der Einwirkung einer kochenden Lösung von Jodwasserstoff in Eisessig Ersatz von Chlor durch Wasserstoff erfolgt. Bei der Darstellung des 2-Chlor-1-oxynaphtalins konnte noch gezeigt werden, daß neben diesem Körper noch ein weiterer, wahrscheinlich das 4-Chlor-1-oxynaphtalin, entsteht, während bei der Monohalogenierung des 2-Oxynaphtalins einheitliche Körper gebildet werden. Daraus folgt, daß das 1-Hydroxyl mehrere Wasserstoffatome gleichmäßiger beeinflußt als das 2-Hydroxyl.

Ebensowenig wie das 2-Chlor-1-oxynaphtalin wird auch das 2,4-Dichlor-1-oxynaphtalin von Zinn und Salzsäure reduziert und merkwürdigerweise auch nicht von Natriumamalgam in alkalischer Lösung; dagegen erfolgt wieder leicht Reduktion beim Kochen mit einer Eisessiglösung von Jodwasserstoff, und zwar werden wieder beide Halogenatome durch Wasserstoff ersetzt. Durch besondere Versuche haben wir uns noch davon

überzeugt, daß weder 1-Chlor- noch 2-Chlornaphtalin durch Natriumamalgam reduziert werden, daß also eine Hinderung bei der Einwirkung des Amalgams auf 2,4-Dichlor-1-oxynaphtalin nicht vorliegt.

Das 2,3,4-Trichlor-1-oxynaphtalin dagegen wird von Zinn und Salzsäure angegriffen; es gelang jedoch nicht, das Reduktionsprodukt in reinem Zustande zu fassen; da nun das 2,4-Dichlor-1-oxynaphtalin von dem gleichen Reagens nicht verändert wird, muß es die Anhäufung von Chloratomen sein, welches die Reaktionsfähigkeit hervorruft; es können in diesem Falle auch nur die 2- und 4-Chloratome sein, welche fortreduziert werden, denn das 3-Chloratom ist gegen Reduktionsmittel unempfindlich. Wird das 2,3,4-Trichlor-1-oxynaphtalin mit einer Eisessiglösung von Jodwasserstoff gekocht, so werden zwei Chloratome durch Wasserstoff ersetzt und es entsteht ein Monochlor-1-oxynaphtalin vom Schmp. 134—135°, der Körper kann nur 3-Chlor-1-oxynaphtalin:



sein, denn 2-Chlor-1-oxynaphtalin schmilzt bei 61° und 4-Chlor-1-oxynaphtalin bei 116°; außerdem werden ja 2-Chlor-1-oxynaphtalin und 2,4-Dichlor-1-oxynaphtalin durch Jodwasserstoff reduziert.

Analoge Versuche mit halogenierten 1-Aminonaphtalinen führten zu gleichen Ergebnissen. 1-Amino-4-bromnaphtalin und 1-Amino-2,4-dibromnaphtalin werden von Zinn und Salzsäure zu 1-Aminonaphtalin reduziert. 1-Amino-4-chlornaphtalin und 1-Amino-2,4-dichlornaphtalin werden dagegen von dem gleichen Reagens nicht angegriffen. Die letzten Versuche wurden unter verschiedenen Bedingungen angestellt, weil nach den Angaben von P. T. Cleve[1]) bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf 1-Amino-2,4-dichlornaphtalin Reduktion unter Bildung von 1-Amino-4-chlornaphtalin eintreten soll.

Weiter wurde noch mit Rücksicht auf eine Beobachtung von Rud. Biedermann[2]), nach welcher bei der Einwirkung

[1]) Ber. 20, 450 (1887). [2]) Ber. 6, 1120 (1875).

von alkoholischem Kali auf 2,4-Dibrom-1-oxynaphtalin 1,2,4-Trioxynaphtalin entstehen soll, die Einwirkung des gleichen Reagens auf 1,6-Dibrom-2-oxynaphtalin untersucht und auch der Biedermannsche Versuch wiederholt. Es zeigte sich, daß ein großer Überschuß von alkoholischem Kali bei 20 stündigem Kochen auf das 1,6-Dibrom-2-oxynaphtalin auch nicht spurenweise einwirkt, während 2,4-Dibrom-1-oxynaphtalin unter sonst gleichen Umständen schon nach 6 stündigem Sieden große Mengen Bromwasserstoff abspaltet. Da nun Natronlauge nach den Angaben von Kurt H. Meyer und Fr. Bergius[1]) erst bei 300° unter Ersatz von Brom durch Hydroxyl auf 1-Bromnaphtalin einwirkt und 2-Bromnaphtalin kaum bei niederer Temperatur reagieren dürfte, muß man annehmen, daß durch den Einfluß von 1-ständigem Hydroxyl auf 2- und 4-ständiges Brom ihre Umsetzungsfähigkeit mit alkoholischer Kalilauge ganz erheblich gesteigert wird, während ein solcher Einfluß von 2-ständigem Hydroxyl auf 1-ständiges Brom nicht zu bemerken ist. Mit letzterem stimmt überein, daß, wie wir früher[2]) beobachteten, 1-Brom-2-aminonaphtalin unter gleichen Umständen von alkoholischer Kalilauge ebenfalls nicht angegriffen wird.

Dann wurde noch das 5-Brom-1-aminonaphtalin der Einwirkung von Zinn und Salzsäure unterworfen, ohne daß ein Ersatz von Brom durch Wasserstoff erzielt werden konnte.

Aus den Versuchen folgt, daß 1-Hydroxyl und 1-Amino in 2- und 4-Stellung haftendes Halogen in der Weise beeinflussen, daß sie bei der Einwirkung von sauren Reduktionsmitteln leicht durch Wasserstoff ersetzt werden und zwar ist der Einfluß auf beide Punkte annähernd gleich groß, da Monohalogenderivate nicht entstehen; hiermit stimmt überein, daß bei der Monochlorierung des 1-Oxynaphtalins neben dem 2-Chlorkörper noch Isomere, wahrscheinlich der 4-Chlorkörper, entstehen. Auf in 3- und 5-Stellung befindliches ist der Einfluß von Hydroxyl bzw. Amino jedenfalls erheblich geringer als auf an 2- und 4-Stellung haftendes.

Vergleicht man das Verhalten des 2-Aminonaphtalins und

---

[1]) Ber. 47, 3155 (1914).

[2]) Dies. Journ. [2] 101, 58 (1920).

des 2-Oxynaphtalins mit den entsprechenden 1-substituierten Körpern bei Halogenierung und bei der Einwirkung von Reduktionsmitteln auf ihre Halogensubstitutionsprodukte, so zeigt sich ein recht beträchtlicher Unterschied. Während die beiden in 2-Stellung befindlichen Substituenten einen wesentlichen Einfluß auf die Punkte 1,6 und 3 und eventuell noch auf Punkt 4 ausüben, erstreckt sich der wesentliche Einfluß der in 1-Stellung haftenden nur auf die Punkte 2 und 4; in dem ersten Falle greift der Einfluß auf den zweiten Kern über, während er in dem zweiten auf den substituierten Kern beschränkt ist. Andererseits ist der Einfluß der beiden 2-ständigen Substituenten nur auf den Punkt 1 von besonderer Größe, während der der 1-ständigen Substituenten von annähernd gleicher Größe sich annähernd gleichmäßig auf die beiden bevorzugten Substitutionsprodukte erstreckt.

Von den gelegentlich der Untersuchung gewonnenen halogenierten Oxynaphtalinen wurden auch noch die Methyläther dargestellt, um zu sehen, ob durch den Eintritt von Halogen in die Naphtolmethyläther ihr Geruch wesentlich geändert wird. Es ist das nicht der Fall.

Die Ergebnisse der Untersuchung lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

1. Bei der Bromierung von 2-Amino- und 2-Oxynaphtalin sind die Punkte 1,6 und 3 und bei der des letzteren Körpers auch noch Punkt 4 bevorzugte Substitutionspunkte und zwar wird das in der 1-Stellung befindliche Wasserstoffatom weit leichter ersetzt als das 6-Wasserstoffatom und dieses wieder weit leichter als das an der 3-Stellung haftende. Im 2-Oxynaphtalin wird das 4-Wasserstoffatom schwieriger ersetzt als das an der 3-Stellung befindliche.

2. Bei der Einwirkung von Reduktionsmitteln wie Zinn oder Zinnchlorür und Salzsäure, auf die bromierten 2-Amino- und 2-Oxynaphtaline wird das 1-Bromatom durch Wasserstoff ersetzt, während die anderen nicht angegriffen werden.

3. Bei der Bromierung von 2-Amino- und 2-Oxynaphtalin und bei der Reduktion ihrer Bromkörper

mit den vorhin erwähnten Reduktionsmitteln ist der Einfluß von Amino und von Hydroxyl auf den Punkt 1 viel größer als auf die anderen bevorzugten Substitutionsprodukte.

4. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam in alkalischer Lösung auf die Bromkörper des 2-Oxynaphtalins wird die Umsetzungsfähigkeit des 6-Bromatoms durch das Hydroxyl verkleinert.

5. Bei der Halogenierung des 1-Amino- und 1-Oxynaphtalins sind die Punkte 2 und 4 bevorzugte Substitutionspunkte. Ein erheblicher Unterschied in der Substitutionsfähigkeit scheint zwischen dem 2- und 4-Wasserstoffatom nicht vorhanden zu sein.

6. Bei der Einwirkung von Reduktionsmittel auf die an den bevorzugten Substitutionspunkten halogenierten 1-Amino- und 1-Oxynaphtaline werden beide Halogenatome mit annähernd gleicher Leichtigkeit durch Wasserstoff ersetzt.

7. Bei der Halogenierung von 1-Amino- und 1-Oxynaphtalin und bei der Reduktion ihrer Halogenkörper ist der Einfluß von Amino und von Hydroxyl auf die Punkte 2 und 4 annähernd gleich groß.

8. Der Einfluß von 1-Amino bzw. 1-Hydroxyl auf die Umsetzungsfähigkeit von 5-Brom bzw. 3-Chlor mit Wasserstoff aus sauren Reduktionsmitteln ist viel geringer als ihr Einfluß auf die 2- und 4-ständigen Halogene.

9. Durch den Einfluß von 1-Hydroxyl wird die Umsetzungsfähigkeit des 2- und 4-Bromatoms mit alkoholischem Kali wesentlich gesteigert, während ein solcher Einfluß von 2-Hydroxyl und 2-Amino auf 1-Brom nicht zu bemerken ist.

10. Die Umsetzungsfähigkeit des Chlors mit Wasserstoff ist in den halogenierten Amino- und Oxynaphtalinen viel geringer als die des Broms.

11. Durch den Eintritt von Chlor und Brom in die Naphtolmethyläther wird ihr Geruch nicht wesentlich geändert.

Reduktion von 1-Bromnaphtalin mit Natriumamalgam.

20,7 g 1-Bromnaphtalin (100 MM.) wurden in 200 ccm Alkohol gelöst und allmählich 365 g 2,5 prozent. Natriumamalgam (das Doppelte der berechneten Menge) unter Schütteln auf der Schüttelmaschine eingetragen. Nach 5 Stunden wurde vom Quecksilber abgegossen, die Lösung in 2 Liter Wasser eingerührt, der farblose Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 12 g, entsprechend 94 % der berechneten. Aus Alkohol farblose Blättchen, die den Schmelzpunkt 79° des Naphtalins zeigten. Das Filtrat gab starke Bromwasserstoffreaktion.

Reduktion von 2-Bromnaphtalin mit Natriumamalgam.

In eine Lösung von 4 g 2-Bromnaphtalin (20 MM.) in 100 ccm Alkohol wurden allmählich 73 g 2,5 prozent. Natriumamalgam (das Doppelte der berechneten Menge) unter Schütteln auf der Schüttelmaschine eingetragen, nach 7 Stunden die Lösung vom Quecksilber abgegossen, in 750 ccm Wasser eingerührt, der farblose Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 2 g, entsprechend 80 % der berechneten. Aus Alkohol farbolse Blättchen, die den Schmelzpunkt 79° des Naphtalins zeigten. Das Filtrat vom Naphtalin zeigte starke Bromwasserstoffreaktion. Die Reduktion des 2-Bromnaphtalins erfolgte wesentlich langsamer als die unter gleichen Bedingungen vorgenommene des 1-Bromnaphtalins.

1-Brom-2-oxynaphtalin.

72 g 2-Oxynaphtalin (500 MM.) werden in 350 ccm Eisessig gelöst und zu der durch Wasser gekühlten Lösung 80 g Brom (500 MM.), gelöst in 100 ccm Eisessig, langsam hinzutropfen gelassen. Die Reaktionsmasse wird in 2 Liter Wasser gegossen; der Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 108 g, entsprechend 97 % der berechneten. Schmp. 80 bis 81°. Um zu sehen, ob noch Isomere vorhanden waren, wurde der Körper fraktioniert aus Gasolin umkristallisiert.

1. Fraktion	Schmp.	82—83°	44 g.
2. „	„	83°	48 g.
Eindampfungsrückstand	„	78—79°	10 g.

1-Brom-2-methoxynaphtalin.

6,6 g 1-Brom-2-oxynaphtalin (30 MM.) werden in 75 ccm 15prozent. Kalilauge gelöst, 20 ccm Dimethylsulfat hinzugegeben, geschüttelt und das nach kurzer Zeit abgeschiedene Reaktionsprodukt abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 7 g, entsprechend 95 % der berechneten. Schmp. 84—85°. Aus Äther perlmutterglänzende farblose Tafeln, die bei 85° schmelzen. Zeigt den etwas abgeschwächten Geruch des 2-Methoxynaphtalins.

0,1495 g gaben 0,1165 g AgBr.

Berechnet für $C_{11}H_9OBr$:		Gefunden:
Br	33,76	33,16 %.

Reduktion von 1-Brom-2-oxynaphtalin mit Zinn und Salzsäure.

8,9 g 1-Brom-2-oxynaphtalin (40 MM.), 9,5 g Zinn (80 MM.), 50 ccm Alkohol und 25 ccm konz. Salzsäure wurden 10 Stunden bis zum Verschwinden des Zinns zum Sieden erhitzt, die Reaktionsmasse in 250 ccm Wasser gegossen, der Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Die Reaktionsmasse wurde mit verdünnter Kalilauge behandelt, das Ungelöste abgesaugt und getrocknet. Schmp. 36°; es lag also 2-Äthoxynaphtalin vor, auf welchen Stoff auch der starke Geruch des Körpers hindeutete. Das alkalische Filtrat wurde angesäuert, der Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Schmp. 122° des 2-Oxynaphtalins. Das erste Filtrat gab nach dem Entzinnen eine starke Reaktion auf Bromwasserstoff.

Reduktion von 1-Brom-2-oxynaphtalin mit Zinnoxydulkalium.

8,9 g 1-Brom-2-oxynaphtalin (40 MM.), 18 g Zinnchlorür (80 MM.), 22,4 g Kali (400 MM.) und 150 ccm Wasser wurden 12 Stunden zum Sieden erhitzt, die Reaktionsmasse mit Wasser verdünnt, angesäuert, der Niederschlag abgesaugt und gegetrocknet. Zeigte den Schmp. 122° des 2-Oxynaphtalins. Ausbeute 5,7 g, entsprechend 98 % der berechneten.

1,6-Dibrom-2-oxynaphtalin.

72 g 2-Oxynaphtalin (500 MM.) werden unter schwachem Erwärmen in 200 ccm Eisessig gelöst und unter fortwähren-

dem Schütteln 160 g Brom (1000 MM.) ohne Kühlung hinzutropfen gelassen, 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, nach dem Abkühlen der Krystallbrei abgesaugt, mit Eisessig gewaschen und getrocknet. Ausbeute 107 g, entsprechend 98 % der berechneten. Schmp. 106°. Zur Reinigung wird der Körper zunächst aus Eisessig, dann aus Benzol umkrystallisiert. Lange glänzende Nadeln.

1,6-Dibrom-2-methoxynaphtalin.

6 g 1,6-Dibrom-2-oxynaphtalin (20 MM.) werden in 75 ccm 15prozent. Kalilauge gelöst, 15 ccm Dimethylsulfat zugegeben, kräftig durchgeschüttelt, der farblose Krystallbrei abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 6 g, entsprechend 96 % der berechneten. Schmp. 100—101°. Aus Äther farblose glänzende Blättchen vom Schmp. 102°. Geruchlos.

Reduktion von 1,6-Dibrom-2-oxynaphtalin mit Zinn und Salzsäure. 6-Brom-2-oxynaphtalin.

9,1 g 1,6-Dibrom-2-oxynaphtalin (30 MM.) und 7,7 g Zinn (60 MM.) werden mit einem Gemisch von 50 ccm Alkohol und 20 ccm konz. Salzsäure 12 Stunden zum Sieden erhitzt, nach welcher Zeit das Zinn zum größten Teil verschwunden ist; die Lösung wird in 500 ccm Wasser gegossen, der Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 6,7 g, entsprechend 100 % der berechneten. Aus Benzol feine farblose Nädelchen, die den Schmp. 127—128° des 6-Brom-2-oxynaphtalins zeigen.

Reduktion von 1,6-Dibrom-2-oxynaphtalins mit Zinnchlorür und Salzsäure. 6-Brom-2-oxynaphtalin.

9,1 g 1,6-Dibrom-2-oxynaphtalin (30 MM.), 14 g Zinnchlorür (60 MM.), 50 ccm Alkohol und 20 ccm konz. Salzsäure werden 12 Stunden zum Sieden erhitzt und die Reaktionsmasse ebenso wie die im vorhergehenden Versuch behandelt. Ausbeute 6,7 g, entsprechend 100 % der berechneten. Aus Benzol feine farblose Nädelchen vom Schmp. 127—128° des 6-Brom-2-oxynaphthalins.

6-Brom-2-methoxynaphtalin.

5,2 g 6-Brom-2-oxynaphtalin (25 MM.) werden in 100 ccm 15 prozent. Kalilauge gelöst, 15 ccm Dimethylsulfat zugegeben,

20 Minuten kräftig geschüttelt, die farblose Masse abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 4,5 g, entsprechend 94 % der berechneten. Aus Alkohol farblose kleine Nädelchen vom Schmelzpunkt 108°, die den Geruch des 2-Methoxynaphtalins zeigen.

0,1771 g gaben 0,1380 g AgBr.

Berechnet für $C_{11}H_9OBr$:		Gefunden:
Br	33,76	33,40 %.

Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf 6-Brom-2-oxynaphtalin.

6,7 g 6-Brom-2-oxynaphtalin (30 MM.) und 7,1 g Zinn (60 MM.) wurden mit einem Gemisch von 50 ccm Alkohol und 20 ccm konz. Salzsäure 24 Stunden zum Sieden erhitzt, nach welcher Zeit das Zinn verschwunden war. Die Lösung wurde in 750 ccm Wasser gegossen, der Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 6,7 g. Aus Benzol feine farblose Nädelchen, die den Schmp. 128° des 6-Brom-2-oxynaphtalins zeigten. In dem Filtrat ließ sich nach dem Entzinnen kein Bromwasserstoff nachweisen.

Umwandlung von 6-Brom-2-oxynaphtalin in 2,6-Dichlornaphtalin.

21,5 g 6-Brom-2-oxynaphtalin (100 MM.) wurden in einer Retorte mit 42 g Phosphorpentachlorid (200 MM.) gemischt und über freier Flamme destilliert. Das Destillat wurde mit wenig Wasser behandelt, abgesaugt und auf Ton abgepreßt. Ausbeute 10,5 g. Zur Reinigung wurde der Körper der Wasserdampfdestillation unterworfen, das Destillat ausgeäthert, die ätherische Lösung mit verdünnter Kalilauge, verdünnter Schwefelsäure und Wasser gewaschen, der Äther verdampft und der Rückstand dreimal aus Alkohol umkrystallisiert. Kleine weiße Blättchen, die bei 140—141° schmolzen.

0,0894 g gaben 0,1300 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_6Cl_2$:		Gefunden:
Cl	36,04	35,97 %.

Da der Schmelzpunkt des 2,6-Dichlornaphtalin bei 135° liegen soll, wurde der Körper auch noch aus 2-Oxynaphtalin-6-sulfosäure dargestellt; der auf diesem Wege gewonnene

Körper zeigte den Schmp. 135°. Eine Mischung mit aus 6-Brom-2-oxynaphtalin gewonnenem Körper zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.

1,3,6-Tribrom-2-oxynaphtalin.

72 g 2-Oxynaphtalin (500 MM.) werden unter schwachem Erwärmen in 200 ccm Eisessig gelöst und unter fortwährendem Schütteln ohne Kühlung tropfenweise 240 g Brom (1500 MM.) hinzufließen gelassen, die Reaktionsmasse 1 Stunde auf dem siedendem Wasserbade erwärmt, nach dem Erkalten die Krystallmasse abgesaugt, mit Eisessig gewaschen und getrocknet. 120 g rohes 1,3,6-Tribrom-2-oxynaphtalin werden in 250 ccm siedendem Benzol gelöst und zu der siedenden Lösung 50 g Acetylchlorid (das Doppelte der berechneten Menge) hinzutropfen gelassen und so lange zum Sieden erhitzt, bis kein Chlorwasserstoff mehr entweicht, was nach ungefähr 6 Stunden der Fall ist. Nach dem Erkalten wird das 1,3,6-Tribrom-2-acetoxynaphtalin abgesaugt, mit Benzol gewaschen und getrocknet. Fast farblose krystalline Masse, welche den von Armstrong und Rositter angegebenen Schmp. 184° zeigt. Durch Umkrystallisieren aus Benzol werden feine farblose Nadeln erhalten, die bei 188° schmelzen. 72 g reines 1,3,6-Tribrom-2-acetoxynaphtalin (180 MM.) werden mit 900 ccm Alkohol und 36 g Kali 3 Stunden zum Sieden erhitzt, das Reaktionsgemenge in 5 Liter Wasser gegossen, die Lösung angesäuert, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Schmp. 156—157°. Aus Benzol umkrystallisiert feine farblose Nädelchen vom Schmp. 157—158°. Armstrong und Rositter geben für den Körper den Schmelzpunkt 155° an.

1,3,6-Tribrom-2-methoxynaphtalin.

7,6 g 1,3,6-Tribrom-2-oxynaphtalin (20 MM.) werden in 100 ccm 15 prozent. Kalilauge gelöst, 15 ccm Dimethylsulfat hinzugegeben, kurze Zeit geschüttelt, der Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 7 g, entsprechend 89% der berechneten. Aus Ligroin schwach gelb gefärbte Nädelchen, die bei 147° schmelzen.

0,1778 g gaben 0,2520 g AgBr.

Berechnet für $C_{11}H_7OBr_3$:		Gefunden:
Br	60,76	60,31 %.

1-Nitro-3,6-dibrom-2-oxynaphtalin.

19 g 1,3,6-Tribrom-2-oxynaphtalin (50 MM.) werden in 600 ccm Eisessig gelöst und 7 g fein gepulvertes Natriumnitrit (100 MM.) unter Umschütteln langsam eingetragen, wobei Dunkelbraunfärbung der Lösung eintritt; bald beginnt die Abscheidung des Nitrokörpers, die in 12 Stunden bei Zimmertemperatur beendet ist. Der gelbe, krystalline Niederschlag wird abgesaugt, mit Eisessig gewaschen und getrocknet. Gelbes krystallines Pulver, welches sich bei 133° unter Entwicklung von nitrosen Gasen zersetzt. Ausbeute 15 g, entsprechend 86,6% der berechneten. Aus Alkohol feine gelbe Nädelchen, die bei 147° unter Entwicklung von nitrosen Gasen schmelzen.

7,825 mg gaben 0,257 ccm N bei 7° und 749 mm.
4,935 mg „ 0,165 ccm N bei 15° und 769 mm.

Berechnet für $C_{10}H_5O_3NBr_2$:		Gefunden:	
N	4,00	3,93	3,98 %.

Reduktion von 1-Nitro-3,6-dibrom-2-oxynaphtalin mit Zinnchlorür und Salzsäure.

7 g 1-Nitro-3,6-dibrom-2-oxynaphtalin (20 MM.) wurden in 250 ccm siedendem Alkohol gelöst und eine heiße Lösung von 27 g Zinnchlorür (120 MM.) in 50 ccm konz. Salzsäure hinzugegeben; nach wenigen Minuten schied sich ein dicker Niederschlag ab. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Stunden gekocht, in 3 Liter durch Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen, der Niederschlag abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen und getrocknet. Ausbeute 4,5 g. Schmp. über 200°. Das Filtrat wurde mit Schwefelwasserstoff entzinnt, das Filtrat vom Zinnsulfid auf das halbe Volumen eingeengt, mit Natriumcarbonat neutralisiert und zur Trockne eingedampft. In dem Salzrückstand ließen sich nur Spuren Bromwasserstoff nachweisen.

Reduktion von 1,3,6-Tribrom-2-oxynaphtalin mit Zinn und Salzsäure. 3,6-Dibrom-2-oxynaphtalin.

7,6 g 1,3,6-Tribrom-2-oxynaphtalin (20 MM.) und 7,1 g Zinn (60 MM.) werden mit einem Gemisch von 75 ccm Alkohol

und 20 ccm konz. Salzsäure 18 Stunden zum Sieden erhitzt, nach welcher Zeit das Zinn bis auf geringe Reste verschwunden ist. Die Lösung wird in 500 ccm Wasser gegossen, der Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 6,0 g, entsprechend 99% der berechneten. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol feine farblose Nädelchen, die bei 134—135° schmelzen.

0,1730 g gaben 0,2150 g AgBr.
0,2055 g „ 0,2550 g AgBr.

Berechnet für $C_{10}H_6OBr_2$:		Gefunden:	
Br	52,98	52,88	52,91 %.

Reduktion von 1,3,6-Tribrom-2-oxynaphtalin mit Zinnchlorür und Salzsäure. 3,6-Dibrom-2-oxynaphtalin.

7,6 g 1,3,6-Tribrom-2-oxynaphtalin (20 MM.), 13,5 g Zinnchlorür (60 MM.), 75 ccm Alkohol und 20 ccm konz. Salzsäure werden 24 Stunden zum Sieden erhitzt, die Lösung in 500 ccm Wasser gegossen, der Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 5,9 g, entsprechend 97% der berechneten. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol feine farblose Nädelchen, die den Schmp. 134—135° des 3,6-Dibrom-2-oxynaphtalins zeigen.

Reduktion von 1,3,6-Tribrom-2-oxynaphtalin mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung. 6-Brom-2-oxynaphtalin.

11,4 g 1,3,6-Tribrom 2-oxynaphtalin (30 MM.) werden in 200 ccm Alkohol gelöst und allmählich unter Schütteln auf der Schüttelmaschine 110 g 2,5 prozent. Natriumamalgam (das Doppelte der berechneten Menge) in kleinen Stücken eingetragen; es wurde so lange geschüttelt, bis das Amalgam vollständig zersetzt war. Die alkalische Lösung wird in 2,5 Liter Wasser gegossen, angesäuert, der Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Aus Benzol kleine weiße Nädelchen, die den Schmp. 127—128° des 6-Brom-2-oxynaphtalins zeigen; eine Mischung mit 6-Brom-2-oxynaphtalin zeigte keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

Einwirkung von Natriumamalgam auf 1,3,6-Tribrom-2-oxynaphtalin in saurer Lösung.

11,4 g 1,3,6-Tribrom-2-oxynaphtalin (30 MM.) wurden in 200 ccm Alkohol gelöst, 20 ccm Eisessig hinzugegeben, nach und nach unter Schütteln auf der Schüttelmaschine 110 g 2,5 prozent. Natriumamalgam eingetragen und so lange geschüttelt, bis das Amalgam vollständig zersetzt war; die Lösung wurde in 2 Liter Wasser gegossen, der Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 10,5 g. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol feine Nädelchen, die den Schmelzpunkt 154° des Ausgangsmaterials zeigten. Ein mikroskopischer Vergleich beider Körper ergab gleiches Aussehen. Eine Mischung mit 1,3,6-Tribrom-2-oxynaphtalin zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.

3,6-Dibrom-2-acetyloxynaphtalin.

6 g 3,6-Dibrom-2-acetyloxynaphtalin wurden mit 5 ccm Acetylchlorid 5 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und der dunkle Rückstand nach dem Verjagen des überschüssigen Acetylchlorids aus Alkohol umkrystallisiert. Bräunliche, derbe Kryställchen, die bei 128° schmelzen.

0,1427 g gaben 0,1564 g AgBr.
0,1333 g „ 0,1459 g AgBr.

Berechnet für $C_{12}H_8O_2Br_2$:		Gefunden:	
Br	46,48	46,64	46,58 %.

3,6-Dibrom-2-benzoyloxynaphtalin.

6 g 3,6-Dibrom-2-oxynaphtalin (20 MM.), 5,5 g Benzoylchlorid (40 MM.) und 50 ccm Benzol werden 5 Stunden bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung zum Sieden erhitzt und die beim Erkalten ausfallende krystalline Masse aus Benzol umkrystallisiert. Sehr feine, farblose Nädelchen, die bei 128—129° schmelzen.

0,1475 g gaben 0,1390 g AgBr.
0,1480 g „ 0,1390 g AgBr.

Berechnet für $C_{17}H_{10}O_2Br_2$:		Gefunden:	
Br	39,37	40,10	39,97 %.

3,6-Dibrom-2-methoxynaphtalin.

6 g 3,6-Dibrom-2-oxynaphtalin (20 MM.) werden in 100 ccm 15 prozentiger Kalilauge gelöst, 20 ccm Dimethylsulfat hinzugegeben, $^1/_2$ Stunde kräftig geschüttelt, die krystalline Masse abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 6 g, entsprechend 96% der berechneten. Aus Alkohol feine farblose Nädelchen vom Schmp. 103°.

0,2822 g gaben 0,3386 g AgBr.

Berechnet für $C_{11}H_8OBr_2$:		Gefunden:
Br	50,80	51,06%.

Einwirkung von Salpetersäure auf 3,6-Dibrom-2-oxynaphtalin. 1-Nitro-3,6-dibrom-2-oxynaphtalin.

7,5 g 3,6-Dibrom-2-oxynaphtalin (25 MM) werden in 200 ccm Eisessig gelöst und bei Zimmertemperatur 1,5 g Salpetersäure (D. 1,5, 25 MM.), die durch Harnstoff von nitrosen Dämpfen befreit war, langsam hinzutropfen gelassen; nach 12 Stunden wird der krystalline Niederschlag abgesaugt, mit Eisessig gewaschen und getrocknet. Ausbeute 5,0 g. Gelbes krystallines Pulver, welches bei 148° schmilzt. Aus Alkohol feine gelbe Nädelchen, die bei 148° unter Entwicklung von nitrosen Gasen schmelzen. Identisch mit dem aus 1,3,6-Tribrom-2-oxynaphtalin durch Einwirkung von Salpetrigsäure erhaltenen Körper.

Reduktion von 3,6-Dibrom-2-oxynaphtalin mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung. 6-Brom-2-oxynaphtalin.

9 g 3,6-Dibrom-2-oxynaphtalin (30 MM.) wurden in 100 ccm Alkohol gelöst, unter Schütteln auf der Schüttelmaschine nach und nach 110 g 2,5 prozent. Natriumamalgam eingetragen und das Schütteln so lange fortgesetzt, bis das Amalgam vollständig zersetzt war. Die alkalische Lösung wurde in 2 Liter Wasser gegossen, angesäuert, der Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 8 g. In dem Filtrat ließen sich beträchtliche Mengen Bromwasserstoff nachweisen. Aus Benzol kleine farblose Nädelchen, die den Schmelzpunkt des 6-Brom-2-oxynaphtalins 128° zeigten. Eine Mischung mit 6-Brom-2-oxynaphtalin zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.

0,1444 g gaben 0,1222 g AgBr.
0,1213 g „ 0,1025 g AgBr.

Berechnet für $C_{10}H_7OBr$:		Gefunden:	
Br	35,85	35,94	35,85 %.

Einwirkung von Natriumamalgam auf 3,6-Dibrom-2-oxynaphtalin in saurer Lösung.

9 g 3,6-Dibrom-2-oxynaphtalin wurden in 100 ccm Alkohol gelöst, 20 ccm Eisessig hinzugegeben, unter Schütteln auf der Schüttelmaschine nach und nach 100 g 2,5 prozent. Natriumamalgam eingetragen und das Schütteln so lange fortgesetzt, bis das Amalgam zersetzt war. Die Lösung wurde in 2 Liter Wasser gegossen, der Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 9 g. Schmp. 127—128°. Aus Benzol feine, fast farblose Nädelchen, die den Schmp. 131° des 3,6-Dibrom-2-oxynaphtalins zeigten. Eine Mischung mit 3,6-Dibrom-2-oxynaphtalin zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.

2,3,6-Trichlornaphtalin aus 2-Aminonaphtalin-3,6-disulfosäure.

30 g durch Umkrystallisieren gereinigte Amido-R-Säure werden fein pulverisiert, mit einer Mischung von 50 ccm konz. Salzsäure und 300 ccm Wasser übergossen und der dünnflüssige Brei unter Eiskühlung mit einer Lösung von 9 g Natriumnitrit in 40 ccm Wasser diazotiert. Die Diazoniumlösung wird dann zu einer heiß gehaltenen Kupferchlorürlösung — bereitet aus 20 g Kupferchlorid, 9 g Naturkupfer C, 80 ccm konz. Salzsäure und 20 ccm Wasser durch $^1/_2$ stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade — langsam unter fortwährendem Schütteln hinzugegeben, die Mischung noch $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, am nächsten Morgen mit Wasser verdünnt und das Kupfer durch Schwefelwasserstoff ausgefällt. Das Filtrat vom Kupfersulfid wird auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Ausbeute 30 g. Die Säure wird in wenig Wasser gelöst und unter kräftigem Schütteln so lange fein pulverisiertes Kochsalz eingetragen, bis Sättigung eingetreten ist. Der fein krystalline Niederschlag von 2-chlornaphtalin-3,6-disulfosaurem Natrium wird abgesaugt, mit wenig kochsalzhaltigem Wasser gewaschen und getrocknet.

36 g scharf getrocknetes, fein gepulvertes Natriumsalz (100 MM.) werden mit 104 g Phosphorpentachlorid (500 MM.) gut gemischt und die Mischung in einem Autoklaven 10 Stunden auf 220° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die zähflüssige, braune Reaktionsmasse durch Zugabe von Eiswasser in kleinen Anteilen zersetzt und dann der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei ein schwach hellgelb gefärbter Körper übergeht. Ausbeute 7 g. Beginnt bei 65° zu sintern und ist bei 90° vollständig geschmolzen. Nach 6 maligem Umkrystallisieren aus Methyl- und Äthylalkohol schmilzt der Körper scharf bei 145°.

0,1258 g gaben 0,2342 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_5Cl_3$:	Gefunden:
Cl 46,00	46,05 %.

1,3,4,6-Tetrabrom-2-oxynaphtalin.

144 g 2-Oxynaphtalin werden in einem Bromierungskolben mit der gleichen Gewichtsmenge Eisessig übergossen und 250 ccm Brom langsam zutropfen gelassen; das Gemisch gerät unter kräftiger Bromwasserstoffentwicklung in lebhaftes Sieden, darf aber nicht gekühlt werden. Nachdem alles Brom zugegeben ist, wird noch 8 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt, wobei die Reaktionsmasse vollständig erstarrt. Nach dem Erkalten werden 400 ccm Benzol hinzugegeben, auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt und langsam 160 ccm Acetylchlorid (das Doppelte der berechneten Menge) zutropfen gelassen und 7 Stunden zum Sieden erhitzt. Am nächsten Tage wird der Krystallbrei abgesaugt, mit Benzol gewaschen und getrocknet. Ausbeute 356 g, entsprechend 71% der berechneten. Schmelzpunkt unscharf zwischen 116 und 145°. Durch 6 maliges Umkrystallisieren aus einem Gemisch gleicher Volumina Benzol und Eisessig werden kleine prismatische, glänzende Nadeln vom Schmp. 192° erhalten. Armstrong und Rositter geben den Schmelzpunkt des 1,3,4,6-Tetrabrom-2-acetyloxynaphtalins zu 189—190° an.

Zur Verseifung werden 50,5 g 1,3,4,6-Tetrabrom-2-acetyloxynaphtalin (100 MM.) in 650 ccm Alkohol gelöst, 20 g Ätzkali (400 MM.) hinzugefügt und 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Die Lösung wird in 4 Liter Wasser gegossen, angesäuert, der Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 46 g, ent-

sprechend 99 % der berechneten. Schmp. 168—171°. Aus Benzol feine farblose Nädelchen, die bei 173—174° schmelzen. Armstrong und Rositter geben den Schmelzpunkt des 1,3,4,6-Tetrabrom-2-oxynaphtalins zu 172° an.

1,3,4,6-Tetrabrom-2-methoxynaphtalin.

9,1 g 1,3,4,6-Tetrabrom-2-oxynaphtalin (20 MM.) werden in 175 ccm 15prozent. Kalilauge gelöst, 15 ccm Dimethylsulfat hinzugefügt, 20 Minuten kräftig geschüttelt, der Äther abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 8 g, entsprechend 85 % der berechneten. Schmp. 148°. Aus Ligroin feine farblose, verfilzte Nädelchen, die bei 149° schmelzen. Geruchlos.

0,1425 g gaben 0,2245 g AgBr.

Berechnet für $C_{11}H_6OBr_4$:		Gefunden:
Br	67,35	67,04 %.

Reduktion von 1,3,4,6-Tetrabrom-2-oxynaphtalin mit Zinn und Salzsäure. 3,4,6-Tribrom-2-oxynaphtalin.

5,5 g 1,3,4,6-Tetrabrom-2-oxynaphtalin (12 MM.) und 1,4 g Zinn (24 MM.) werden mit einer Mischung von 200 ccm Alkohol und 10 ccm konz. Salzsäure 16 Stunden bis zum Verschwinden des Zinns zum Sieden erhitzt, die Lösung in 1,5 Liter Wasser gegossen, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 4,5 g, entsprechend 100 % der berechneten. Schmelzpunkt nicht ganz scharf bei 100°. Aus Benzol farblose Nädelchen, die bei 127—128° schmelzen. Leicht löslich in siedendem Benzol. In dem wäßrigen Filtrat lassen sich nach dem Entzinnen reichliche Mengen Bromwasserstoff nachweisen.

0,1730 g gaben 0,2550 g AgBr.
0,1349 g „ 0,1977 g AgBr.

Berechnet für $C_{10}H_5OBr_3$:		Gefunden:	
Br	62,97	62,73	63,00 %.

Reduktion von 1,3,4,6-Tetrabrom-2-oxynaphtalin mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung. 6-Brom-2-oxynaphtalin.

9,2 g 1,3,4,6-Tetrabrom-2-oxynaphtalin (20 MM.) werden in 500 ccm Alkohol gelöst, unter Schütteln auf der Schüttel-

maschine nach und nach 97 g 2,5 prozent. Natriumamalgam eingetragen und das Schütteln fortgesetzt, bis das Amalgam vollständig zersetzt ist. Die Lösung wird in 4 Liter Wasser gegossen, angesäuert, der Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 2 g. Schmp. 88—91°. Aus Benzol umkrystallisiert, zeigte der Körper den Schmp. 129—130° des 6-Brom-2-oxynaphtalins. Eine Mischung mit 6-Brom-2-oxynaphtalin zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.

1-Chlor-2-oxynaphtalin.

72 g 2-Oxynaphtalin (500 MM.) werden in einer Lösung von 24 g Natron (600 MM.) in 500 ccm Wasser gelöst und unter Kühlen mit Eis und fortwährendem Rühren eine Lösung von 37 g Natriumhypochlorit (500 MM.) in 500 ccm Wasser langsam hinzutropfen gelassen. Nach einstündigem Stehen wird angesäuert, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Schmp. 65°. Zur Reinigung wird der Körper im Vakuum destilliert. Schmp. 68—69°. Ausbeute 75 g, entsprechend 84% der berechneten.

Um zu sehen, ob außer dem 1-Chlor-2-oxynaphtalin noch andere chlorierte 2-Oxynaphtaline vorhanden waren, wurde der Körper fraktioniert aus Petroläther krystallisiert.

1. Fraktion	Schmp.	68—69°	21 g
2. „	„	68—69°	22 g
3. „	„	68—69°	25 g
Rückstand	„	67—68°	5 g.

Es wird unter diesen Umständen also ausschließlich 1-Chlor-2-oxynaphtalin gebildet.

1-Chlor-2-methoxynaphtalin.

5,3 g 1-Chlor-2-oxynaphtalin werden in 100 ccm 15 prozent. Kalilauge gelöst, 20 g Dimethylsulfat hinzugegeben, $^1/_2$ Stunde kräftig geschüttelt, der Äther abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 5,0 g, entsprechend 91% der berechneten. Schmp. 67 bis 69°. Aus Alkohol schwach gelb gefärbte Prismen, die bei 70—71° schmelzen und einen schwachen Nerolingeruch zeigen.

0,1796 g gaben 0,1316 g AgCl.

Berechnet für $C_{11}H_9OCl$:		Gefunden:
Cl	18,44	18,14%.

Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf 1-Chlor-2-oxynaphtalin.

5,4 g 1-Chlor-2-oxynaphtalin (30 MM.) und 7,1 g Zinn (60 MM.) wurden mit einem Gemisch von 50 ccm Alkohol und 20 ccm konz. Salzsäure 21 Stunden bis zum Verschwinden des Zinns zum Sieden erhitzt, die Lösung in 500 ccm Wasser gegossen, der Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 5 g. Der Körper zeigte den Schmp. 68—69° des Ausgangsmaterials.

Einwirkung von Zinnoxydulkalium auf 1-Chlor-2-oxynaphtalin.

7,1 g 1-Chlor-2-oxynaphtalin (40 MM.), 22,4 g Kali (400 MM.), 18 g Zinnchlorür (80 MM.) und 150 ccm Wasser wurden 13 Stunden zum Sieden erhitzt, die Lösung in 500 ccm Wasser gegossen, angesäuert, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 6,6 g. Zeigte den Schmp. 68—69° des Ausgangsmaterials.

Reduktion von 1-Chlor-2-oxynaphtalin mit Jodwasserstoff. 2-Oxynaphtalin.

5,4 g 1-Chlor-2-oxynaphtalin (30 MM.), 7,6 g Jodwasserstoff als Säure der Dichte 1,5 (60 MM.) und 50 ccm Eisessig wurden 5 Stunden zum Sieden erhitzt, die Lösung in 500 ccm Wasser gegossen, der Niederschlag durch Erwärmen wieder in Lösung gebracht und die beim Erkalten ausfallenden feinen Blättchen abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 3,4 g, entsprechend 79% der berechneten. Der Körper zeigte den Schmp. 121° des 2-Oxynaphtalins.

1-Chlor-2-aminonaphtalin.

46 g Benzyliden-2-aminonaphtalin (200 MM.) werden in 200 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst, die Lösung durch Eis auf etwa 5° abgekühlt und unter Turbinieren und Eiskühlung eine Lösung von 16 g Chlor (14,2 g, 200 MM.) in 200 ccm Tetrachlorkohlenstoff zutropfen gelassen, wobei dafür Sorge zu tragen ist, daß die Temperatur nicht über 30° steigt. Das Benzyliden-2-aminonaphtalindichlorid fällt als citronengelber Niederschlag aus, und nach und nach erstarrt das Ganze zu einem dicken

Krystallbrei. Nach 12 stündigem Stehen wird das Reaktionsgemenge mit 30 ccm Pyridin versetzt, wobei völlige Lösung zu einer dunklen Flüssigkeit eintritt, 150 ccm halbverdünnte Salzsäure hinzugefügt und so lange der Wasserdampfdestillation unterworfen, bis der Tetrachlorkohlenstoff und der Benzaldehyd überdestilliert ist. Der Destillationsrückstand wird mit Ammoniak alkalisch gemacht, wobei sich ein dunkles Öl abscheidet, welches beim Stehen in einer Kältemischung krystallinisch erstarrt; es wird von der überstehenden Flüssigkeit getrennt. Ausbeute 9,5 g, entsprechend 35% der berechneten. Aus Alkohol, unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, schwach bräunlich gefärbte Nadeln, die den Schmp. 58—59° des 1-Chlor-2-aminonaphtalins zeigen; eine Mischung mit auf anderem Wege gewonnenem 1-Chlor-2-aminonaphtalin zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.

0,1612 g gaben 0,1270 g AgCl.
0,1392 g „ 0,1130 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_8NCl$:		Gefunden:	
Cl	19,89	19,50	20,08 %.

Der Körper wurde auch noch nach der Vorschrift von Cleve[1]) dargestellt; da die Angaben des Forschers kurz und unvollständig sind und es sich deshalb nur schwer danach arbeiten läßt, sei hier noch einmal eine ausführlichere Vorschrift gegeben. Wesentlich ist, daß bei der Chlorierung des 2-Acetylaminonaphtalins dauernd durch Eis gekühlt wird, da sonst harzige Körper entstehen.

74 g 2-Acetylaminonaphtalin (400 MM.) werden in 600 ccm Eisessig und 200 ccm Wasser gelöst und unter Kühlung mit Eis in langsamem Strome 30 g Chlor (berechnet 28,4 g 400 MM.) eingeleitet. Nach kurzer Zeit fällt ein krystalliner Körper aus und bald erstarrt das Ganze zu einem farblosen Krystallbrei. Dieser wird abgesaugt, mit verdünnter Essigsäure gewaschen und getrocknet. Aus der Mutterlauge lassen sich durch Zusatz von Wasser weitere Mengen des Körpers gewinnen. Gesamtausbeute 55 g, entsprechend 68% der berechneten. Aus Alkohol feine radial angeordnete farblose Nädelchen, die bei 147° schmelzen.

[1]) Ber. 20, 1989 (1887).

30 g 1-Chlor-2-acetylaminonaphtalin werden in 200 ccm Alkohol gelöst, 50 ccm konz. Salzsäure hinzugegeben und die Mischung auf dem Wasserbade erwärmt; nach kurzer Zeit scheidet sich das Chlorhydrat des 1-Chlor-2-aminonaphtalins als dicker Krystallbrei ab, der nach dem Erkalten abgesaugt und getrocknet wird. Ausbeute 26 g, entsprechend 89% der berechneten. Zur Gewinnung der freien Base wird das Chlorhydrat mit Ammoniak übergossen und auf dem Wasserbade kurz erwärmt. Das abgeschiedene Öl erstarrt beim Abkühlen zu einer krystallinen Masse. Ausbeute 19 g, entsprechend 93% der berechneten. Aus Alkohol umkrystallisiert feine farblose Nädelchen die bei 60° schmelzen.

0,2302 g gaben 0,1828 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_9NCl$		Gefunden:
Cl	19,89	19,65%.

Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf 1-Chlor-2-aminonaphtalin.

6,8 g 1-Chlor-2-aminonaphtalin (40 MM.) und 4,7 g Zinn (40 MM.) wurden mit einer Mischung von 50 ccm Alkohol und 25 ccm konz. Salzsäure 3 Stunden zum Sieden erhitzt, nach welcher Zeit das Zinn verschwunden war. Die klare Lösung wurde in 1 Liter durch Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen, der Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 6 g. Durch Erwärmen mit verdünnter Ammoniaklösung wurde die freie Base gewonnen. Aus verdünntem Alkohol feine farblose Nädelchen, die den Schmp. 59° des Ausgangsmaterials zeigten.

Reduktion von 2,4-Dibrom-1-oxynaphtalin mit Zinn und Salzsäure. 1-Oxynaphtalin.

9,1 g 2,4-Dibrom-1-oxynaphtalin (30 MM.) und 7,1 g Zinn (60 MM.) wurden mit einem Gemisch von 50 ccm Alkohol und 20 ccm konz. Salzsäure 6,5 Stunden zum Sieden erhitzt, nach welcher Zeit das Zinn bis auf geringe Spuren verschwunden war. Die Lösung wurde in 500 ccm durch Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen, der Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 3,5 g, entsprechend 81%

der berechneten. Aus Wasser umkrystallisiert zeigte der Körper den Schmp. 94° des 1-Oxynaphtalins. Das entzinnte Filtrat gab eine starke Reaktion auf Bromwasserstoffsäure.

Reduktion von 2,4-Dibrom-1-oxynaphtalin mit Zinnchlorür und Salzsäure.

9,1 g 2,4-Dibrom-1-oxynaphtalin (30 MM.), 14 g Zinnchlorür (60 MM.), 20 ccm konz. Salzsäure und 50 ccm Alkohol wurden 6,5 Stunden zum Sieden erhitzt und die Reaktionsmasse wie bei dem vorhergehenden Versuch aufgearbeitet. Ausbeute 3,5 g, entsprechend 81% der berechneten. Aus Wasser farblose Blättchen, die den Schmp. 95° des 1-Oxynaphtalins zeigten. Das Filtrat gab eine starke Reaktion auf Bromwasserstoffsäure.

2-Chlor-1-oxynaphtalin.

Wurde ebenso wie das 1-Chlor-2-oxynaphtalin dargestellt. Nach dem Destillieren im Vakuum 67 g Ausbeute. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Petroläther wurden 40 g 2-Chlor-1-oxynaphtalin vom Schmp. 61° erhalten. Die erste Mutterlauge hinterließ beim Eindampfen 14,5 g Rückstand; dieser begann bei 30° zu sintern und war bei 37° vollständig geschmolzen; nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther lag der Schmelzpunkt nicht ganz scharf bei 37°. Die zweite Mutterlauge hinterließ beim Eindampfen 11,5 g Rückstand; dieser begann bei 30° zu sintern und war bei 40° vollständig geschmolzen. Neben 2-Chlor-1-oxynaphtalin entstehen also auch noch Isomere.

Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf 2-Chlor-1-oxynaphtalin.

5,4 g 2-Chlor-1-oxynaphtalin (30 MM.) und 7,1 g Zinn (60 MM.) wurden mit einem Gemisch von 50 ccm Alkohol und 20 ccm konz. Salzsäure 28 Stunden bis zum Verschwinden des Zinns zum Sieden erhitzt, die Lösung in 500 ccm Wasser gegossen, der Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Schmelzpunkt 58—59°. Aus Petroläther lange farblose Nadeln, die den Schmp. 61° des Ausgangsmaterials zeigten.

Reduktion von 2-Chlor-1-oxynaphtalin mit Jodwasserstoff.

5,4 g 2-Chlor-1-oxynaphtalin (30 MM.), 11,4 g Jodwasserstoff (90 MM.) als Säure von der Dichte 1, 5 und 50 ccm Eisessig wurden 12 Stunden zum Sieden erhitzt, die Lösung in 500 ccm verdünnter Schwefligsäure gegossen, der Niederschlag durch Erwärmen wieder in Lösung gebracht und die nach dem Erkalten ausfallenden farblosen Nadeln abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 2,6 g. Schmp. 88°. Aus Ligroin schwach rötliche flache Nädelchen, die den Schmp. 96° des 1-Oxynaphtalins zeigten.

Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf 2,4-Dichlor-1-oxynaphtalin.

21 g 2,4-Dichlor-1-oxynaphtalin (100 MM.) und 23,5 g Zinn (200 MM.) wurden mit einem Gemisch von 75 ccm Alkohol und 70 ccm konz. Salzsäure 20 Stunden bis zum Verschwinden des Zinns zum Sieden erhitzt, die Lösung in 1,5 Liter Wasser gegossen, der Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 19,5 g. Schmp. 104—106°. Aus Alkohol umkrystallisiert zeigte der Körper den Schmp. 107° des Ausgangsmaterials.

Einwirkung von Natriumamalgam auf 2,4-Dichlor-1-oxynaphtalin.

6,4 g 2,4-Dichlor-1-oxynaphtalin (30 MM.) wurden in 75 ccm Alkohol gelöst, unter Schütteln auf der Schüttelmaschine allmählich 110 g 2,5 prozent. Natriumamalgam (das Doppelte der berechneten Menge) eingetragen, die Lösung in 1,5 Liter Wasser gegossen, angesäuert, der Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 5,5 g. Schmp. 102—105°. Aus Alkohol umkrystallisiert zeigte der Körper den Schmp. 107° des Ausgangsmaterials. Eine Mischung mit 2,4-Dichlor-1-oxynaphtalin zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.

Reduktion von 2,4-Dichlor-1-oxynaphtalin mit Jodwasserstoff. 1-Oxynaphtalin.

8,4 g 2,4-Dichlor-1-oxynaphtalin (40 MM.) wurden mit 75 ccm Eisessig und 52,5 g Jodwasserstoffsäure von der

Dichte 1,7 10 Stunden zum Sieden erhitzt, das Reaktionsgemisch in 500 ccm verdünnte Schwefligsäure gegossen und der ausgefallene Niederschlag durch Erwärmen wieder in Lösung gebracht; die beim Erkalten ausgefallenen langen Nadeln wurden abgesaugt und getrocknet. Der Körper zeigte den Schmp. 96—97° des 1-Oxynaphtalins. Eine Mischung mit 1-Oxynaphtalin zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.

2,4-Dichlor-1-methoxynaphtalin.

5,2 g 2,4-Dichlor-1-oxynaphtalin (25 MM.) werden in 100 ccm 15 prozent. Kalilauge gelöst, 20 ccm Dimethylsulfat hinzugefügt und einige Zeit geschüttelt; das sich zunächst abscheidende hellgelbe Öl wird allmählich fest. Abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 5 g, entsprechend 94 % der berechneten. Aus Alkohol farblose, geruchlose Nadeln vom Schmp. 58°.

Reduktion von 2,3,4-Trichlor-1-oxynaphtalin mit Zinn und Salzsäure.

7,5 g 2,3,4-Trichlor-1-oxynaphtalin (30 MM.) und 7,1 g Zinn (60 MM.) wurden mit einem Gemisch von 50 ccm Alkohol und 20 ccm konz. Salzsäure bis zum Verschwinden des Zinns zum Sieden erhitzt, die Lösung in 1,5 Liter Wasser gegossen, der Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 3,5 g. Zunächst aus Eisessig dann 2 mal aus Ligroin umkrystallisiert. Kleine weiße Nädelchen, die bei 145° zu sintern begannen, aber erst bei 168° schmolzen.

Berechnet für $C_{10}H_7OCl$:	Gefunden:
Cl 19,87	25,07 %.

Berechnet für $C_{10}H_6OCl_2$:
Cl 33,31 %.

Nach der Analyse scheint ein Gemisch von Mono- und Dichlor-1-oxynaphtalin vorzuliegen.

Reduktion von 2,3,4-Trichlor-1-oxynaphtalin mit Jodwasserstoff. 3-Chlor-1-oxynaphtalin.

6,2 g 2,3,4-Trichlor-1-oxynaphtalin (25 MM.) werden mit 50 ccm Eisessig und 50 g Jodwasserstoffsäure, Dichte 1,7,

7 Stunden zum Sieden erhitzt, die Reaktionsmasse in 500 ccm verdünnte Schwefligsäure gegossen und der ausgefallene Niederschlag durch Erwärmen wieder in Lösung gebracht; die beim Erkalten ausfallenden kleinen dünnen Nadeln werden abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 4,5 g. Schmp. 130—132°. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Ligroin schmilzt der Körper bei 134—135°.

0,2137 g gaben 0,1810 g AgCl.
0,2195 g „ 0,1885 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_7OCl$:	Gefunden:	
Cl 19,96	20,95	21,25 %.

Wie die Analyse zeigt, ist der Körper noch nicht ganz rein.

Einwirkung von Jodwasserstoff auf 3-Chlor-1-oxynaphtalin.

4,5 g nicht ganz reines 3-Chlor-1-oxynaphtalin wurden mit 40 ccm Eisessig und 35 g Jodwasserstoffsäure, Dichte 1,7, 8 Stunden gekocht, die Lösung in 500 ccm verdünnte Schwefligsäure gegossen, der Niederschlag durch Erwärmen wieder gelöst und die beim Erkalten abgeschiedenen Nadeln abgesaugt. Ausbeute 3,2 g. Schmp. 132—133°. Aus Ligroin Nadeln, die bei 134—135° schmelzen.

0,2495 g gaben 0,2050 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_7OCl$:	Gefunden:
Cl 19,96	20,33 %.

3-Chlor-1-acetoxynaphtalin.

0,5 g 3-Chlor-1-oxynaphtalin wurden in Benzol gelöst und mit 1 g Acetylchlorid 3 Stunden zum Sieden erhitzt; nach dem Verjagen des Lösungsmittels wurde der Rückstand aus Ligroin umkrystallisiert. Feine weiße Nädelchen, die bei 69° schmolzen. Ausbeute 0,4 g, entsprechend 66% der berechneten.

3-Chlor-1-benzoyloxynaphtalin.

0,5 g 3-Chlor-1-oxynaphtalin wurden in 5 ccm 10prozent. Kalilauge gelöst und unter Erwärmen mit 0,5 g Benzoylchlorid durchgeschüttelt; es fiel zunächst ein Öl aus, das aber nach einiger Zeit krystallin wurde. Abgesaugt und getrocknet.

Ausbeute 0,6 g, entsprechend 71% der berechneten. Aus Ligroin feine farblose Nädelchen vom Schmp. 118—119°.

3-Chlor-1-methoxynaphtalin.

1,7 g 3-Chlor-1-oxynaphtalin (10 MM.) wurden in 50 ccm 10prozent. Kalilauge gelöst, 10 ccm Dimethylsulfat hinzugefügt und 20 Minuten kräftig geschüttelt, wobei sich ein gelbes Öl bildete. Das Öl wurde mit Äther aufgenommen, der Äther abdestilliert und der Rückstand im Vakuum destilliert. Siedepunkt 162—164°, 18 mm. Ausbeute 1,5 g, entsprechend 81% der berechneten. Schwach hellgelbes geruchloses Öl.

Reduktion von 1-Amino-4-bromnaphtalin mit Zinn und Salzsäure. 1-Aminonaphtalin.

8,9 g 1-Amino-4-bromnaphtalin (40 MM.) und 4,7 g Zinn (40 MM.) wurden mit einer Mischung von 50 ccm Alkohol und 25 ccm konz. Salzsäure 6 Stunden bis zum Verschwinden des Zinns zum Sieden erhitzt, die Lösung in 1 Liter mit Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen, entzinnt und auf die Hälfte eingeengt. Die sich beim Erkalten abscheidenden Nadeln wurden abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 4 g, entsprechend 56% der berechneten. Schmp. 270—275°. Die Mutterlauge wurde ammoniakalisch gemacht, der Niederschlag abgesaugt und aus Wasser umkrystallisiert. Farblose Blättchen, die den Schmp. 50° des 1-Aminonaphtalins zeigten. Das Filtrat gab eine starke Reaktion auf Bromwasserstoffsäure.

Reduktion von 2,4-Dibrom-1-aminonaphtalin mit Zinn und Salzsäure. 1-Aminonaphtalin.

9 g 2,4-Dibrom-1-aminonaphtalin (30 MM.) und 7,1 g Zinn (60 MM.) wurden mit einer Mischung von 50 ccm Alkohol und 20 ccm konz. Salzsäure zum Sieden erhitzt; das zunächst ausfallende Chlorhydrat des 2,4-Dibrom-1-aminonaphtalins ging bald wieder in Lösung und nach 12stündigem Kochen war das Zinn bis auf geringe Reste verschwunden. Die intensiv citronengelbe Lösung wurde in 1 Liter, mit Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen, entzinnt und auf ein kleines Volumen eingedampft; die beim Erkalten ausgeschiedenen, zu blumenkohlähnlichen Massen vereinigten Nädelchen wurden

abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen und getrocknet. Graue Nädelchen. Ausbeute 4,5 g. Begannen bei 210° sich dunkel zu färben und schmolzen unter heftiger Gasentwicklung bei 275°.

0,4786 g gaben 0,3810 g AgCl.
0,4456 g „ 0,3562 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_{10}NCl$:		Gefunden:	
Cl	19,74	19,69	19,77 %.

Die Mutterlaugen wurden sehr weit eingedampft und die beim Erkalten ausgeschiedenen Kryställchen abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 0,5 g. Begannen bei 210° sich dunkel zu färben und schmolzen unter Gasentwicklung bei 265—267° zu einer dunklen Flüssigkeit.

0,3892 g gaben 0,3818 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_{10}NCl$:		Gefunden:
Cl	19,74	19,82 %.

Gesamtausbeute an 1-Aminonaphtalinchlorhydrat 5,0 g entsprechend der 92,6 % der berechneten.

Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf 2,4-Dichlor-1-aminonaphtalin.

6,3 g 2,4-Dichlor-1-aminonaphtalin (30 MM.) wurden mit 75 ccm Alkohol, 7,1 g Zinn (60 MM.) und 20 ccm konz. Salzsäure 17 Stunden zum Sieden erhitzt, nach welcher Zeit das Zinn in Lösung gegangen war. Die Lösung wurde in $^1/_2$ Liter mit Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen, der Niederschlag abgesaugt, in verdünntes Alkali eingetragen und der Wasserdampfdestillation unterworfen; der übergehende Körper zeigte den unveränderten Schmelzpunkt des 2,4-Dichlor-1-aminonaphtalins.

Ein zweiter Versuch wurde mit 6,3 g 2,4-Dichlor-1-aminonaphtalin (30 MM.), 100 ccm Alkohol, 10,5 g Zinn (90 MM.), 30 ccm konz. Salzsäure angesetzt und 24 Stunden zum Sieden erhitzt und wie vorher beschrieben aufgearbeitet. Wieder wurde unveränderter Ausgangskörper zurückerhalten.

Ein weiterer Versuch wurde mit amalgamiertem Zinn angesetzt. 4 g 2,4-Dichlor-1-aminonaphtalin (25 MM.), 50 ccm Alkohol, 8,5 g amalgamiertes Zinn (75 MM.) und 20 ccm konz. Salzsäure wurden 20 Stunden zum Sieden erhitzt und wie vor-

her beschrieben, aufgearbeitet. Wieder wurde unveränderter Ausgangskörper zurückerhalten.

Einwirkung von Natriumamalgam auf 1-Chlornaphtalin.

In eine Lösung von 6,4 g 1-Chlornaphtalin (40 MM.) in 100 ccm Alkohol wurden unter Erwärmen und Schütteln auf der Schüttelmaschine 73 g 5 prozent. Natriumamalgam (das Doppelte der berechneten Menge) allmählich eingetragen. Nach 5 Stunden wurde vom Quecksilber abgegossen und die Lösung in 1 Liter Wasser eingetragen, wobei unverändertes 1-Chlornaphtalin als Öl ausfiel. Die überstehende Flüssigkeit zeigte nach dem Ansäuern mit Salpetersäure auf Zusatz von Silbernitratlösung auch nicht Spuren einer Trübung.

Einwirkung von Natriumamalgam auf 2-Chlornaphtalin.

In eine Lösung von 6,4 g 2-Chlornaphtalin (40 MM.) in 150 ccm Alkohol wurden unter Schütteln auf der Schüttelmaschine und Erwärmen 73 g 5 prozent. Natriumamalgam (das Doppelte der berechneten Menge) langsam eingetragen. Nach 22 Stunden wurde vom Quecksilber abgegossen und die Lösung in 1 Liter Wasser eingetragen. Der flockige Niederschlag wurde abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 6,0 g. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol farblose Blättchen vom Schmp. 56° des 2-Chlornaphtalins.

Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf 5-Brom-1-aminonaphtalin.

4,4 g 5-Brom-1-aminonaphtalin (20 MM.) und 2,3 g Zinn (20 MM.) wurden mit einer Mischung von 25 ccm Alkohol und 12 ccm konz. Salzsäure 10 Stunden zum Sieden erhitzt, nach welcher Zeit das Zinn bis auf eine geringe Spur in Lösung gegangen war. Die Lösung wurde in 750 ccm durch Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen, die Lösung entzinnt und ammoniakalisch gemacht, wobei sich ein schwach rötlich gefärbtes Öl abschied, welches bei längerem Stehen in Eis fest wurde. Ausbeute 4 g. Schmp. 60—62°. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert zeigte der Körper den Schmp. 64° des Ausgangsmaterials.

Versuch zur Darstellung von 5,8-Dichlor-2-aminonaphtalin durch Chlorieren von 2-Aminonaphtalin in konz. Schwefelsäure.

36 g 2-Aminonaphtalinsulfat (125 MM.) wurden in 1500 g 80prozent. Schwefelsäure aufgeschlämmt und 20 g Chlor in langsamen Strome eingeleitet. Es war keinerlei sichtbare Veränderung zu bemerken und entgegen den Angaben von Claus und Philippson[1]) trat keine Chlorwasserstoffentwicklung ein. Das Naphtylamin konnte aus dem Reaktionsgemisch unverändert wieder abgeschieden werden.

Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf 1,6-Dibrom-2-oxynaphtalin.

9,1 g 1,6-Dibrom-2-oxynaphtalin (30 MM.) 6,7 g Kali (120 MM.) und 75 ccm Alkohol wurden 20 Stunden zum Sieden erhitzt und die braune klare Flüssigkeit in 500 ccm Wasser gegossen. Ein kleiner Teil der Lösung wurde mit Salpetersäure angesäuert, der Niederschlag abfiltriert und Silbernitratlösung hinzugefügt; es trat auch nicht die Spur einer Trübung ein. Der Rest der Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 9,1 g einer farblosen Masse vom Schmelzpunkt 108—109° des 1,6-Dibrom-2-oxynaphtalins.

Einwirkung von alkoholischer Alkalilauge auf 2,4-Dibrom-1-oxynaphtalin.

9,1 g 2,4-Dibrom-1-oxynaphtalin (30 MM.), 6,7 g Kali (120 MM.) und 75 ccm Alkohol wurden 6 Stunden zum Sieden erhitzt und die schmutzig braune Lösung in 500 ccm Wasser gegossen. Ein kleiner Teil der Lösung wurde mit Salpetersäure angesäuert, der Niederschlag abfiltriert und zu dem Filtrat Silbernitratlösung hinzugefügt; es entstand sofort ein dicker, schwach gelber Niederschlag von Bromsilber. Der Rest der Lösung ließ beim Ansäuern einen braunen flockigen Niederschlag fallen, der sich aber bald zu einer dunklen harzigen Masse zusammenballte und der deshalb nicht weiter untersucht wurde.

[1]) Dies. Journ. [2] 43, 53 (1891).

Mitteilung aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest.

Die Synthese aromatischer Ketone mit Hilfe der gemischten zinkorganischen Verbindungen.

Von

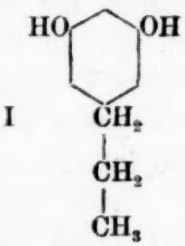
F. Mauthner.

(Eingegangen am 21. Dezember 1921.)

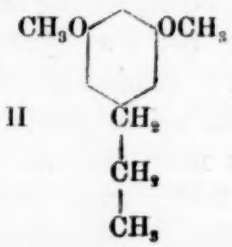
Die von Freund[1]) aufgefundene Synthese von Ketonen aus Säurechloriden und Zinkdialkylen hat durch die Untersuchungen von E. E. Blaise[2]) und seinen Mitarbeitern eine wesentliche Verbesserung erfahren durch die Ersetzung der Zinkdialkyle bei der Synthese durch die an der Luft nicht entflammbaren gemischten zinkorganischen Verbindungen. Diese hauptsächlich bei aliphatischen Verbindungen untersuchte Reaktion führt nach Blaise beim Benzoylchlorid mit einer Ausbeute von 80% zum Acetophenon. Trotz der Fortschritte, die die Synthese aromatischer Ketone durch die vor einigen Jahren von K. Hoesch[3]) aufgefundene Ketonsynthese erfahren hat, ist man doch für die Synthese mancher aromatischer Ketone auf die Säurechloride angewiesen, da bei der Hoeschschen Synthese in manchen Fällen nicht nur ein Keton, sondern zwei isomere entstehen und man nicht im vorhinein die Eintrittsstelle des Substituenten im Benzolkern beliebig wählen kann. Da für die Synthese von verschiedenen Pflanzenstoffen nötige Ketone nach den bisherigen Methoden nur schwierig zugänglich sind, untersuchte ich den Verlauf der Reaktion zwischen aromatischen Säurechloriden und gemischten zinkorganischen Verbindungen. Die Ausbeuten bei diesen Synthesen hängen sehr von der Reaktionsfähigkeit der Säurechloride ab. Bei der Bildung von Acetophenon aus Benzoylchlorid fand

[1]) Ann. Chem. 118, 1 (1861).
[2]) Bull. soc. chim. 1911. Zusammenfassender Vortrag.
[3]) Ber. 48, 1122 (1915).

Blaise 80% Ausbeute. Zunächst wurde die Synthese bei den drei Toluylsäurechloriden und den drei Kresotinsäurechloriden untersucht und bei diesen dem Benzoylchlorid noch sehr ähnlichen reaktionsfähigen Chloriden betrug die Ausbeute zwischen 43 und 70%. An o-Toluyläthylketon wurde erhalten 47,8%, an m-Toluylmethylketon 43% und an p-Toluyläthylketon 44,7%. Bei den Kresotinsäurechloriden betrug die Ausbeute beim Methyläther-o kresotinsäurechlorid 70,6%, beim Methyläther-m-kresotinsäurechlorid 68,8% und beim Methyläther-p-kresotinsäurechlorid 60,1%. Das viel weniger reaktionsfähige Anissäurechlorid lieferte das p-Methoxymethylketon in 25% Ausbeute. Als Anwendung dieser Synthese für den Aufbau eines Pflanzenstoffes versuchte ich die Synthese des Dimethyldivarins. Das Divarin wurde von Hesse[1]) aus Evernia divaricata isoliert; der Verbindung kommt nach diesem Forscher die folgende Konstitutionsformel zu (I):



I



II

Ich ging für die Synthese von dem früher von mir zuerst in reinem Zustande dargestellten[2]) Chlorid der Dimethylmetadioxybenzoesäure aus; durch Kondensation mit Zinkäthyljodid gewann ich daraus das Metadimethoxyäthylketon mit nur 18,5% Ausbeute. Diese Verbindung lieferte bei der Reduktion nach der Methode von Clemmensen das Dimethoxypropylbenzol (II). Die Identifizierung mit dem Divarin war bisher nicht möglich, da der Dimethyläther von Hesse nicht dargestellt worden ist; deshalb bin ich des weiteren mit der Entalkylierung der Verbindung beschäftigt. Desgleichen habe ich auch eine zweite Synthese der Verbindung aus dem vor kurzem von mir dargestellten Metadioxybenzaldehyd[3]) in Angriff genommen.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **83**, 42 (1911); A. Sonn, Ber. **54**, 773 (1921).
[2]) Dies. Journ. [2] **87**, 403 (1913).
[3]) Dies. Journ. [2] **101**, 93 (1921).

Experimenteller Teil.

Äthyl-o-toluylketon.

Das zu nachfolgenden Versuchen nötige verkupferte Zink (aus Zink zerrieben Kahlbaum) wurde nach dem Verfahren von Gladstone und Tribe[1]) gewonnen, dann dreimal mit Alkohol gewaschen und im elektrisch geheizten Verbrennungsrohre bei 50—60° im Wasserstoffstrome 2 Stunden lang getrocknet. Zur Ausführung der Synthese wurden 24 g Jodäthyl, 20 g Zinkkupferpaar, 8 g essigsaures Äthyl, 16 g Toluol und ein Jodkrystall am Rückflußkühler mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr auf dem Wasserbade ungefähr eine Stunde lang erwärmt. Dann wurde das Wasserbad durch ein Chlorcalciumbad von 110° ersetzt und noch eine halbe Stunde lang erhitzt. Die abgekühlte Reaktionsflüssigkeit wurde in einen trockenen Kolben dekantiert, das zurückbleibende Zink mit Toluol ausgewaschen und dies zur ersten Flüssigkeit hinzugefügt. Die zinkorganische Verbindung wurde in Eiswasser gut abgekühlt und eine toluolische (20 ccm) Lösung von 20 g o-Toluylsäurechlorid langsam unter fortwährendem Schütteln hinzugefügt. Nachher wurde das Reaktionsgemisch noch eine halbe Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, dann in Wasser gegossen und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Hierauf wurde mit Äther extrahiert, die Lösung mit einer verdünnten Kaliumbicarbonatlösung, der etwas Natriumthiosulfat zugegeben war, dreimal durchgeschüttelt. Dann wurde die Lösung zuerst zweimal mit einer verdünnten Ammoniaklösung, hierauf mit verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt. Aus der mit Natriumsulfat getrockneten ätherischen Lösung wurde der Äther abdestilliert und nachher im Vakuum das Toluol. Der Rückstand wurde im Vakuum fraktioniert destilliert; es resultierte so das Äthyl-o-tolylketon, das auf anderem Wege bereits von Blaise[2]) dargestellt wurde. Sdp. 219—220°. Ausbeute 47,8%.

0,1153 g gaben 0,3423 g CO_2 und 0,0860 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{20}O$:		Gefunden:
C	81,0	80,95 %
H	8,1	8,30 „ .

[1]) Soc. 45, 154 (1884).

[2]) Chem. Zentralbl. 1902, I, 299.

m-Acetotoluol.

Angewandt wurden: 23 g Jodmethyl, 21 g Zink, 8 g essigsaures Methyl, 16 g Toluol. Die zinkorganische Verbindung wurde mit 20 g m-Toluylsäurechlorid, in 20 ccm Toluol gelöst, in Reaktion gebracht und das Reaktionsprodukt in der angegebenen Weise aufgearbeitet. Es resultierte 7,5 g Keton, was einer Ausbeute von 43% entspricht. Siedepunkt, wie Klages[1]) zuerst angegeben hatte, 220°. Nach dieser Methode ist die Ausbeute besser als mit Zinkdimethyl, womit Klages aus 16 g Clorid nur 2 g Keton erhielt.

0,1398 g gaben 0,4121 g CO_2 und 0,0956 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_{10}O$:		Gefunden:
C	80,60	80,40 %
H	7,40	7,59 „ .

Äthyl-p-tolylketon.

Aus 24 g Äthyljodid, 20 g Zink, 8 g essigsaurem Äthyl, 16 g Toluol und 20 g p-Toluylsäurechlorid wurden 8,6 g Äthyl-p-tolylketon erhalten, das bei 238—239° siedete, wie von Errera[2]) und Klages[3]) angegeben worden ist.

0,1391 g gaben 0,4123 g CO_2 und 0,1051 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O$:		Gefunden:
C	81,0	80,83 %
H	8,1	8,39 „ .

1-Methyl-2-methoxy-3-äthylketon.

Die zu den nachfolgenden Versuchen nötige 1-Methyl-2-methoxy-3-benzoesäure wurde durch zweimalige Alkylierung der o-Kresotinsäure mittels Dimethylsulfat in alkalischer Lösung erhalten. Das aus der Säure mit Phosphorpentachlorid gewonnene Säurechlorid siedet unter 17 mm Druck bei 121—122°. Das Chlorid ist leicht löslich in den üblichen organischen Solventien und erstarrt in Eiswasser zu farblosen Krystallen.

0,2003 g gaben 0,1542 g AgCl.

Berechnet: 19,18% Cl. Gefunden: 19,06% Cl.

Angewandt: 16 g Jodäthyl, 14 g Zink, 5,5 g essigsaures Äthyl, 11 g Toluol und 15,6 g Säurechlorid. Ausbeute 10,6 g. Sdp. 122° unter 12 mm Druck.

[1]) Ber. 32, 1560 (1899). [2]) Gazz. chim. 21, 95.
[3]) Ber. 35, 2252 (1902).

0,1331 g gaben 0,3612 g CO_2 und 0,0950 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_2$:		Gefunden:
C	74,20	74,00 %
H	7,80	7,93 „ .

1-Methyl-3-methoxy-4-äthylketon.

Die 1-Methyl-3-methoxy-4-benzoesäure wurde durch Alkylierung der 1-Methyl-3-oxy-4-benzoesäure durch Dimethylsulfat in alkalischer Lösung erhalten. Das aus dieser Verbindung mittels Phosphorpentachlorid gewonnene Säurechlorid siedete bei 18 mm Druck bei 153—154°. Das Chlorid erstarrt in Eiswasser zu weißen Krystallen.

0,1865 g gaben 0,1428 g AgCl.

Berechnet: 19,18% Cl. Gefunden: 18,95% Cl.

Die aus 20,5 g Jodäthyl, 17,4 g Zink, 7 g essigsaurem Äthyl und 14 g Toluol dargestellte zinkorganische Verbindung wurde mit 20 g Säurechlorid in 20 ccm Toluol in Reaktion gebracht. Ausbeute 13,2 g. Sdp. bei 147° unter 14 mm Druck.

0,1439 g gaben 0,3906 g CO_2 und 0,1006 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_2$:		Gefunden:
C	74,2	74,00 %
H	7,8	7,76 „ .

1-Methyl-4-methoxy-3-äthylketon.

Die als Ausgangsmaterial dienende 1-Methyl-4-methoxy-3-benzoesäure wurde aus 1-Methyl-4-oxy-3-benzoesäure durch Alkylierung mittels Dimethylsulfat gewonnen. Das durch Phosphorpentachlorid daraus dargestellte Chlorid siedete bei 146—147° bei 14 mm. Erstarrt in Eiswasser zu farblosen Krystallen. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

0,2065 g gaben 0,1611 g AgCl.

Berechnet: 19,18% Cl. Gefunden: 19,31% Cl.

Angewandt: 20,5 g Jodäthyl, 17,4 g Zink, 7 g essigsaures Äthyl, 14 g Toluol und 20 g Säurechlorid. Erhalten wurden 11,6 g Keton, das bei 142—143° unter 13 mm siedet.

0,1518 g gaben 0,4117 g CO_2 und 0,1042 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_2$:		Gefunden:
C	74,2	73,91 %
H	7,8	7,61 „ .

p-Acetylanisol.

Die aus 16 g Jodmethyl, 15 g Zink, 5,4 g essigsaurem Methyl und 11 g Toluol dargestellte zinkorganische Verbindung wurde mit 14 g Anissäurechlorid, in 50 ccm Toluol gelöst, in Reaktion gebracht. Ausbeute 3,4 g. Identisch mit der von Gattermann, Erhardt und Maisch[1]) zuerst rein dargestellten Verbindung.

0,1630 g gaben 0,4297 g CO_2 und 0,0947 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_{10}O_2$:		Gefunden:
C	72,00	71,90 %
H	6,70	6,45 „ .

3,5-Dimethoxyäthylketon.

Zur Darstellung wurden 18,7 g Äthyljodid, 16 g Zink, 6,2 g essigsaures Methyl und 12,4 g Toluol in Reaktion gebracht und mit 20 g Metadimethoxybenzoylchlorid[2]), in 60 ccm Toluol gelöst, versetzt. Erhalten wurden 3,6 g Keton. Sdp. 168—170° bei 17 mm.

0,1512 g gaben 0,3766 g CO_2 und 0,1011 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_3$:		Gefunden:
C	68,04	67,92 %
H	7,20	7,42 „ .

3,5-Dimethoxypropylbenzol.

9 g Keton wurden mit 40 g gran. Zink und 160 g Salzsäure (1 : 1) 4½ Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden erwärmt. Während dessen wurde öfters Salzsäure zum Reaktionsgemisch hinzugefügt. Dann wurde der Kolbeninhalt mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge gewaschen. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand der fraktionierten Destillation unterworfen, wobei das Produkt bei 126—127° bei 10 mm überging.[3]) Im Kolben blieb ein höher siedendes Produkt zurück, das nicht näher untersucht wurde.

0,1172 g gaben 0,3144 g CO_2 und 0,0949 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{16}O_2$:		Gefunden:
C	73,33	73,15 %
H	8,88	8,99 „

Die Arbeit wird fortgesetzt.

---

[1]) Ber. 23, 1201 (1890). [2]) A. a. O.

[3]) Semmler, Ber. 41, 2556 (1908).